

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Jéferson Henrique Melquíades Santos**

**ESTUDO DE MATERIAIS COMPÓSITOS CONTENDO CARBONO E ÓXIDO  
MISTO DE NÍQUEL E COBALTO VISANDO O APRIMORAMENTO DE  
DISPOSITIVOS SUPERCAPACITORES**

**Diamantina**

**2020**



**Jéferson Henrique Melquíades Santos**

**ESTUDO DE MATERIAIS COMPÓSITOS CONTENDO CARBONO E ÓXIDO  
MISTO DE NÍQUEL E COBALTO VISANDO O APRIMORAMENTO DE  
DISPOSITIVOS SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

**Diamantina**

**2020**



Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S237e

Santos, Jeferson Henrique Melquiades

Estudo de materiais compósitos contendo carbono e óxido misto de níquel e cobalto visando o aprimoramento de dispositivos supercapacitores / Jeferson Henrique Melquiades Santos, 2020.  
98 p.

Orientador: Leonardo Moraes da Silva

Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Química)  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri,  
Diamantina, 2020.

1. Supercapacitores. 2. Capacitores de dupla camada elétrica. 3. Pseudocapacitores. 4. Óxido metálico misto. 5. Espinélio de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . 6. Carvão ativado. I. Silva, Leonardo Moraes da. II. Título. IV. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 540**

Ficha Catalográfica – Sistema de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecária: Viviane Pedrosa – CRB6/2641





**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**JÉFERSON HENRIQUE MELQUIADES SANTOS**

**ESTUDO DE MATERIAIS COMPÓSITOS CONTENDO CARBONO E ÓXIDO MISTO DE NÍQUEL E COBALTO  
VISANDO O APRIMORAMENTO DE DISPOSITIVOS SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao programa de  
Pós-Graduação MESTRADO EM QUÍMICA da  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e  
Mucuri, nível de Mestrado, como requisito parcial para  
obtenção do título de mestre em QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Moraes Da Silva

Data de aprovação 07/07/2020.

Prof.Dr. LEONARDO MORAIS DA SILVA - UFVJM

Prof.Dr. MANOEL JOSE MENDES PIRES - UFVJM

Prof.Dr. HENRIQUE APARECIDO DE JESUS LOURES MOURÃO - UFVJM

Dr. LINDOMAR GOMES DE SOUSA - UFVJM



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Moraes da Silva, Servidor**, em 06/08/2020, às 15:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manoel Jose Mendes Pires, Servidor**, em 06/08/2020, às 17:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Servidor**, em 06/08/2020, às 21:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto](#)



[nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Lindomar Gomes de Sousa, Servidor**, em 07/08/2020, às 14:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0144747** e o código CRC **873C8DAE**.



Dedico este trabalho aos meus pais Paulo e Antônia de Fátima, a minha esposa Dominick, a minha filha Júlia e aos meus irmãos Gleyce, Paulo e Samuel.



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, Autor da Vida, dono de toda ciência e sabedoria, por me permitir e ajudar concluir este trabalho.

Ao Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva pela orientação e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

A minha esposa Dominick Danielle Mendonça Santos, pelo companheirismo, incentivo, compreensão e apoio. A minha filha Júlia Melquíades Mendonça Santos.

Aos meus pais Paulo Gomes e Fátima Melquíades pelo amor, incentivo e apoio que me deram durante toda a minha vida.

Aos meus irmãos Gleyce Francielle, Paulo César e Samuel Clayton pelo companheirismo, amizade, incentivo e apoio incondicional.

Aos meus colegas de laboratório José Joaquim de Sá Teles e Lindomar Gomes de Sousa pela amizade e apoio.

Aos Professores, pelo conhecimento adquirido ao longo do curso.

A UFVJM, pela oportunidade de realização deste trabalho e pelos anos de formação profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.



“Confia no Senhor de todo o teu coração, e não te estribes no teu próprio entendimento. Reconhece-o em todos os teus caminhos e ele endireitará as tuas veredas”.

(Provérbios 3. 5-6)



## RESUMO

A fabricação de supercapacitores apresenta especial destaque, uma vez que estes dispositivos armazenam grande quantidade de energia elétrica de forma reversível e permitem sua rápida liberação para sistemas elétricos, podendo serem utilizados como elementos auxiliares as pilhas e baterias. No presente trabalho, foi estudado um dispositivo supercapacitor constituído de materiais eletródicos compósitos, contendo óxido metálico misto de Ni e Co ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) impregnado sobre carvão ativado (CA) –  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$ , suportados em tecido de carbono, em eletrólito aquoso NaOH 2,0 M. Realizou-se a caracterização morfológica e estrutural dos materiais com as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, e espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Os estudos voltamétricos permitiram a investigação do comportamento capacitivo dos materiais estudados, e a determinação da contribuição da capacitância do interior de poros sobre a capacitância total. Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica comprovaram o comportamento poroso dos materiais eletródicos, permitindo a determinação da resistência do eletrólito no interior dos poros. Os estudos de carga e descarga galvanostática em densidade de corrente de  $5 \text{ A g}^{-1}$ , revelaram valores máximos de capacitância específica ( $166 \text{ F g}^{-1}$ ), energia específica ( $23 \text{ W h kg}^{-1}$ ), potência específica ( $2587 \text{ W kg}^{-1}$ ) e eficiência coulômbica ( $\eta = 95\%$ ) para os materiais eletródicos. Os melhores achados experimentais foram obtidos para o material eletródico  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,250$ .

**Palavras chave:** Supercapacitores, capacitores de dupla camada elétrica, pseudocapacitores, óxido metálico misto, espinélio de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , carvão ativado.





## ABSTRACT

The manufacture of supercapacitors is of particular attention, since these devices store a large amount of electrical energy in a reversible way and allow their rapid release to electrical systems and can be used as auxiliary elements the batteries. In the present work, a supercapacitor device consisting of composite electrodic materials was studied, containing mixed metallic oxide of Ni and Co ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) impregnated on activated carbon (AC) –  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$ , supported by carbon tissue, in aqueous electrolyte NaOH 2.0 M. The morphological and structural characterization of materials was performed with X-ray diffraction techniques, scanning electron microscopy, and energy dispersion X-ray spectroscopy. Voltametric studies allowed the investigation of the capacitive behavior of the materials studied, and the determination of contribution of capacitance of the interior of pores on total capacitance. Electrochemical impedance spectroscopy studies have proven the porous behavior of electrodic materials, allowing the determination of electrolyte resistance inside pores. Studies of galvanostatic charge-discharge at current density of  $5 \text{ A g}^{-1}$  revealed maximum values of specific capacitance ( $166 \text{ F g}^{-1}$ ), specific energy ( $23 \text{ W h kg}^{-1}$ ), specific power ( $2587 \text{ W kg}^{-1}$ ) and coulombic efficiency ( $\eta = 95\%$ ) for electrodic materials studied. The best experimental results were obtained for electrodic material  $([\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)})$  in condition  $x = 0,250$ .

**Keywords:** Supercapacitors, electric double-layer capacitor, pseudocapacitors, mixed metal oxide,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  spinel, activated carbon.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Gráfico de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia..	27
<b>Figura 2.1</b> – Esquema de um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica (EDLC) e a ilustração da queda do potencial (tensão) na interface eletrodo/solução.....	30
<b>Figura 2.2</b> – Modelo de placas paralelas de Helmholtz-Perrin .....	32
<b>Figura 2.3</b> – Modelo difuso de Gouy-Chapman .....	33
<b>Figura 2.4</b> – Modelo de Stern .....	35
<b>Figura 2.5</b> – Processos eletroquímicos fundamentais que resultam em um comportamento pseudocapacitivo .....	37
<b>Figura 2.6</b> – Estruturas cristalinas dos óxidos (a) NiO, b) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e c) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	44
<b>Figura 2.7</b> – Comparação esquemática entre os perfis de carga/descarga de um supercapacitor e de uma bateria .....	47
<b>Figura 4.1</b> – Fluxograma do processo de confecção dos materiais eletródicos.....	52
<b>Figura 4.2</b> – Tecido de carbono (A) antes, (B) após impregnação do material eletródico.....	53
<b>Figura 4.3</b> – Desenho técnico da célula ‘zero-gap’ .....	54
<b>Figura 4.4</b> – (A) Esquema da célula de ‘zero-gap’, (B) célula de trabalho montada contendo três eletrodos para uso nos ensaios eletroquímicos. ....	55
<b>Figura 5.1</b> – Difratoograma de raios-X obtido para o óxido misto puro .....	59
<b>Figura 5.2</b> – Difratoogramas de raios-X obtidos para os diferentes materiais eletródicos.....	61

<b>Figura 5.3</b> – Micrografias obtidas para os diferentes materiais eletródicos .....	63
<b>Figura 5.4</b> – Mapeamento EDX obtido os diferentes materiais eletródicos .....	64
<b>Figura 5.5</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos para o material eletródico carvão ativado (CA-6M) em baixas velocidades de varredura.....	66
<b>Figura 5.6</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais compósitos estudados .....	67
<b>Figura 5.7</b> – Voltamograma cíclico obtido para o material compósito $x = 0,250$ em baixas velocidades de varredura.....	68
<b>Figura 5.8</b> – Dependência de $C_{esp}$ com a velocidade de varredura ( $v$ ) obtida para os materiais compósitos .....	69
<b>Figura 5.9</b> – Curvas voltamétricas obtidas para o material compósito $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ na condição $x = 0,025$ .....	74
<b>Figura 5.10</b> – Dependência da corrente capacitiva com a velocidade de varredura .....	75
<b>Figura 5.11</b> – Curvas de carga-descarga galvanostática obtidas para os diferentes materiais eletródicos .....	77
<b>Figura 5.12</b> – Dependência de $C_{esp-cd}$ com o número de ciclo obtidas para os diferentes materiais eletródicos .....	78
<b>Figura 5.13</b> – Dependência de $C_{esp-cd}$ normalizada com o número de ciclo obtidas para os diferentes materiais eletródicos.....	79
<b>Figura 5.14</b> – Gráfico no plano complexo obtido para o material compósito na condição $x=0,500$ .....	85

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5.1</b> – Tamanho médio dos cristalitos obtido para o óxido metálico misto.....	60
<b>Tabela 5.2</b> – Composição química dos diferentes materiais eletródicos expressa em porcentagem atômica (at. %).....	65
<b>Tabela 5.3</b> – Parâmetros superficiais extensivos ( $C_T$ , $C_E$ , $C_I$ ) e intensivo ( $\varphi$ ) obtidos para os diferentes materiais eletródicos .....	76
<b>Tabela 5.4</b> – Valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulômbica obtidos os diferentes materiais eletródicos.....	81
<b>Tabela 5.5</b> – Parâmetros de impedância obtidos para os materiais compósitos.....	85



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C/D	carga e descarga
CE	contra eletrodo
DCE	dupla camada elétrica
DRX	difratometria de raios-X
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EDX	espectroscopia por dispersão de energia de raios-X
EDLCs	capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
GC	modelo difuso de Gouy-Chapman
HCS	capacitores híbridos
HP	modelo de Helmholtz-Perrin
IHP	plano interior de Helmholtz
MEV	microscopia eletrônica de varredura
OHP	plano exterior de Helmholtz
OMTMs	óxidos de metais de transição mistos
PCs	pseudocapacitores
RRRES	reações redox reversíveis no estado sólido
TC	tecido de carbono
VC	voltametria cíclica





## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	área superficial
$c_0$	concentração do eletrólito
$C$	capacitância total da interface
$C_E$	capacitância diferencial externa
$C_{EDLC}$	capacitância de um EDLC
$C_{esp}$	capacitância específica
$C_{GC}$	capacitância de Gouy-Chapman
$C_{HP}$	capacitância de Helmholtz-Perrin
$C_I$	capacitância diferencial interna
$C_T$	capacitância diferencial total
$C_{teórico}$	capacitância teórica
$d$	espessura média da dupla camada elétrica
$E$	potencial do eletrodo
$E_0$	potencial padrão
$E_{esp.}$	energia específica
$E_{térmica}$	energia térmica
$e_0$	carga elementar do elétron
$F$	constante de Faraday
$k_B$	constante de Boltzmann
$M$	massa molar
$n$	número de elétrons
$P$	potência específica
$q$	carga elétrica
$q_a^*$	carga anódica específica
$R$	constante dos gases ideais
$T$	temperatura
$t_{hkl}$	tamanho médio do cristalito
$z$	valência iônica
$\beta$	largura a meia altura do pico
$\varepsilon$	permissividade elétrica relativa
$\varepsilon_0$	permissividade elétrica do vácuo

$\theta_B$	ângulo de Bragg
$\eta$	eficiência coulômbica
$\varphi$	fator de morfologia
$\lambda$	comprimento de onda
$\Delta E$	janela de potencial

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Capacitores Eletroquímicos: Supercapacitores.....</b>	<b>29</b>
<b>2.2 Natureza do mecanismo de armazenamento de energia nos supercapacitores .....</b>	<b>31</b>
<i>2.2.1 Modelos eletrostáticos da interface eletrodo/solução: Teoria da dupla camada elétrica</i> .....	<i>31</i>
<i>2.2.1.1 Modelo de Helmholtz-Perrin.....</i>	<i>32</i>
<i>2.2.1.2 Modelo de Gouy-Chapman .....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.1.3 Modelo de Stern.....</i>	<i>34</i>
<i>2.2.2 Modelos eletrostáticos da interface eletrodo/solução na presença de processos</i> <i>faradaicos.....</i>	<i>36</i>
<b>2.3 Materiais de carbono para eletrodos de supercapacitores – carvão ativado .....</b>	<b>42</b>
<b>2.4 Estrutura cristalina e o mecanismo de armazenamento de carga nos eletrodos</b> <b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> .....</b>	<b>43</b>
<b>2.5 Aspectos tecnológicos e aplicação dos supercapacitores .....</b>	<b>46</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Objetivos específicos.....</b>	<b>49</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 Confeção dos materiais eletródicos e montagem do dispositivo supercapacitor .....</b>	<b>51</b>
<i>4.1.1 Preparo do material compósito [NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]/[CA] .....</i>	<i>51</i>
<i>4.1.2 Preparo dos eletrodos com o compósito [NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]/[CA] para uso em célula ‘zero-gap’</i> .....	<i>52</i>
<b>4.2 Estudos de caracterização do material compósito [NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]/[CA].....</b>	<b>55</b>
<i>4.2.1 Caracterização ‘ex situ’ superficial e estrutural do material compósito.....</i>	<i>55</i>
<i>4.2.2 Caracterização ‘in situ’ do material compósito: ensaios eletroquímicos.....</i>	<i>56</i>
<i>4.2.2.1 Voltametria cíclica.....</i>	<i>56</i>
<i>4.2.2.2 Curvas de carga/descarga em condição galvanostática.....</i>	<i>57</i>
<i>4.2.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i>	<i>57</i>

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>5.1 Caracterização ‘ex situ’ superficial e estrutural do material compósito .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2 Análise das curvas voltamétricas e origem do comportamento capacitivo .....</b>	<b>65</b>
<b>5.3 Aplicação do método Da Silva e colaboradores (2001) para caracterização ‘in situ’ dos materiais eletródicos .....</b>	<b>71</b>
<b>5.4 Análise de carga/descarga em condição galvanostática.....</b>	<b>77</b>
<b>5.5 Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica.....</b>	<b>82</b>
 <b>6 CONCLUSÃO .....</b>	 <b>87</b>
 <b>REFERÊNCIAS .....</b>	 <b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente é notório o desenvolvimento de pesquisas relacionadas a utilização eficiente de ‘energia limpa’ proveniente de fontes renováveis (por exemplo, bicomcombustíveis) e ‘tecnologia do hidrogênio’, bem como das baterias de lítio de alto desempenho (DA SILVA *et al.*, 2020). Do ponto de vista energético e ambiental o desenvolvimento destas pesquisas visa, principalmente, minimizar os problemas ambientais causados pela sociedade moderna em decorrência do uso indiscriminado de combustíveis fósseis em diversas atividades industriais e veículos automotores desde a Revolução Industrial (DA SILVA *et al.*, 2020; SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017; YU; CHABOT; ZHANG, 2013; CONWAY, 1999).

O desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho tem atraído a atenção da comunidade científica e das agências de proteção ambiental de diferentes países. Diversos tipos de dispositivos eletromecânicos híbridos foram desenvolvidos nas últimas décadas, visando o armazenamento eficiente e rápida liberação da energia elétrica confinada em baterias modernas (ex: células combustíveis, baterias de lítio). Nesses sistemas híbridos, a energia química proveniente das reações redox que ocorrem em dois eletrodos distintos é eficientemente convertida em trabalho mecânico para utilização em várias aplicações diferentes como por exemplo em veículos elétricos e equipamentos eletroeletrônicos (DA SILVA *et al.*, 2020; WINTER; BRODD, 2004; KOTZ; CARLEN, 2000; CONWAY, 1999).

Observa-se que há vantagens ambientais e tecnológicas significativas na utilização de motores elétricos, uma vez que essas máquinas exibem alta eficiência na conversão da energia elétrica em trabalho mecânico, ou seja, os motores elétricos não estão sujeitos às mesmas restrições termodinâmicas que limitam drasticamente a eficiência energética dos motores de combustão interna (devido a alta produção de entropia ocasionada pela intensa liberação de calor) (DA SILVA *et al.*, 2020; MORAN; SHAPIRO, 2014).

Nas aplicações envolvendo o uso de células a combustível como fonte primária de energia, como é o caso de alguns veículos elétricos, que utilizam hidrogênio como fonte primária de energia, a energia química confinada nas substâncias gasosas (ex:  $H_2$  e  $O_2$ ) é primeiramente convertida em energia elétrica, que, por sua vez, é finalmente convertida de forma altamente eficiente em energia mecânica que permite efetuar o deslocamento do veículo automotor, ou seja, realização de trabalho mecânico (DA SILVA *et al.*, 2020; KOTZ; CARLEN, 2000).

Um fato importante a ser considerado é que durante os períodos de redução de velocidade, ou de frenagem do veículo, a energia mecânica recebida decorrente da redução da inércia do veículo pode ser reaproveitada (acumulada) mediante sua incorporação (frenagem regenerativa) a um supercapacitor ligado ao sistema, evitando-se assim perdas energéticas consideráveis (DA SILVA *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

Neste contexto, destaca-se a importância dos dispositivos auxiliares denominados de supercapacitores ou capacitores eletroquímicos, os quais são dispositivos de armazenamento de energia que podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com baterias modernas a fim de melhorar o desempenho geral do sistema elétrico, ou seja, a combinação entre baterias e supercapacitores permite a liberação rápida de grandes quantidades de energia elétrica, resultando em elevados valores de potência específica ( $P / W \text{ kg}^{-1}$ ). Assim, os supercapacitores são ‘elementos essenciais’ para o funcionamento adequado de máquinas e dispositivos eletroeletrônicos diversos, como é o caso dos veículos elétricos de vanguarda que são alimentados por baterias ou por células a combustível (DA SILVA *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019; SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017).

Os supercapacitores podem armazenar aproximadamente um terço da densidade de energia proveniente das baterias de chumbo-ácido, e possuem quase cinco vezes a densidade de potência dessas baterias. Portanto, em condições de alta potência (elevadas taxas de descarga) os supercapacitores exibem maior ‘energia específica/densidade de energia’ do que as baterias de chumbo-ácido. Além disso, os supercapacitores podem ser incorporados aos sistemas de armazenamento de energia com baterias, desempenhando suas características de energia e potência, melhorando as propriedades de dimensionamento e ao mesmo tempo cumprindo com os requisitos de energia e potência, e proporcionando também aumento da vida útil de todo o sistema de armazenamento de energia (DA SILVA *et al.*, 2020; GONZÁLES *et al.*, 2016).

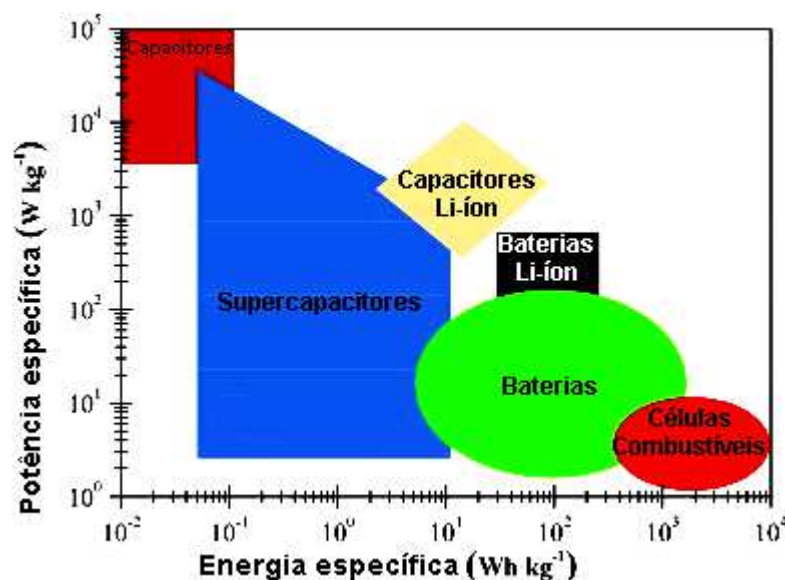
Os supercapacitores também são extremamente úteis para aplicações que envolvem o uso de baixa potência a uma baixa voltagem como é o caso do carregamento de painéis fotovoltaicos (BARSUKOV *et al.*, 2006). Em algumas aplicações que envolvem dispositivos eletrônicos portáteis, os supercapacitores podem ser usados como fonte de energia primária, com a vantagem de que esses dispositivos podem ser recarregados rapidamente (DA SILVA *et al.*, 2020; BARSUKOV *et al.*, 2006; WINTER; BRODD, 2004).

Devido ao fato dos eletrodos dos supercapacitores não serem propensos a sofrer mudanças de fase ou de composição química em sua estrutura durante o processo de

carga/descarga, tem-se que os supercapacitores exibem uma alta estabilidade cíclica (longevidade de ciclagem) e reversibilidade quando comparado às baterias e células a combustível. Além disso, os supercapacitores podem ser utilizados numa ampla faixa de temperatura ( $-40$  a  $85$  °C), enquanto as baterias convencionais possuem seu uso restrito a uma estreita faixa de temperatura (DA SILVA *et al.*, 2020; WINTER; BRODD, 2004).

O desempenho relativo dos dispositivos de armazenamento/conversão de energia eletroquímica, baseando-se na potência específica e na energia específica, pode ser analisado mediante o gráfico de Ragone conforme apresenta a Figura 1.1.

**Figura 1.1** – Gráfico de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia.



Fonte: Da Silva *et al.*, 2020. Adaptado.

A partir da análise da Figura 1.1 é possível observar que as baterias e células a combustível podem fornecer elevada energia específica, porém com uma baixa potência específica. Contrariamente, os capacitores convencionais que exibem alta potência específica, devido a rápida mobilidade dos elétrons nas placas condutoras, não são capazes de fornecer uma alta energia específica para atender vários tipos de aplicações (demandas) de longa duração.

Portanto, é evidente que devido as propriedades intrínsecas dos supercapacitores, estes preenchem a lacuna no gráfico de Ragone existente entre os dois tipos de dispositivos supracitados, ou seja, os supercapacitores exibem uma alta potência específica quando comparado às baterias e células a combustível e uma alta energia específica quando comparado aos capacitores convencionais.





## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Capacitores Eletroquímicos: Supercapacitores

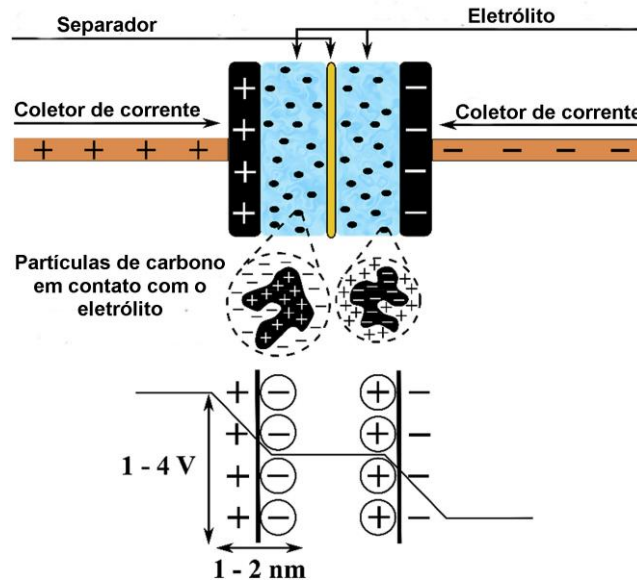
O desenvolvimento de novos materiais para a produção de dispositivos modernos, que possibilitam soluções para o problema energético mundial, tem sido objeto de intensa pesquisa. Esse interesse não está apenas relacionado à escassez de energia, mas também ao desenvolvimento de novas fontes de conversão e armazenamento de energia com baixo impacto ambiental (DA SILVA *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019; SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017). Neste contexto, os supercapacitores surgem como dispositivos promissores para o armazenamento de energia.

Os supercapacitores são dispositivos capazes de armazenar grande quantidade de energia mediante diferentes processos eletroquímicos, sendo comumente classificados de acordo com o mecanismo responsável pelo processo de armazenamento de carga na interface eletrodo/solução em três classes: (i) capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLCs), (ii) pseudocapacitores (PCs) e (iii) capacitores híbridos (HCs) (DA SILVA *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2018; YASSINE; FABRIS, 2017; CONWAY, 1999).

No caso dos EDLCs, o mecanismo de armazenamento de energia baseia-se na carga/descarga da dupla camada elétrica ( $d \approx 1-2$  nm) formada na interface eletrodo/solução idealmente polarizada. Para os PCs e HCs, o processo de armazenamento de carga é governado principalmente pelas reações redox reversíveis no estado sólido (processo faradáico) que ocorrem simultaneamente com a contribuição eletrostática dos EDLCs. Os HCs são considerados dispositivos assimétricos compostos por um eletrodo do tipo EDLC conectado em série com um eletrodo semelhante a bateria ou PCs (DA SILVA *et al.*, 2020; YASSINE; FABRIS, 2017; CONWAY, 1999).

A Figura 2.1 apresenta um esquema típico de um EDLC composto por partículas de carbono finamente dispersas e imersas em um eletrólito.

**Figura 2.1** – Esquema de um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica (EDLC) e a ilustração da queda do potencial (tensão) na interface eletrodo/solução.



Fonte: KOTZ e CARLEN, 2000. Adaptado.

A capacitância ideal de um EDLC ( $C_{EDLC}$ ) é expressa conforme Equação 01:

$$C_{EDLC} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (01)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica relativa da dupla camada (ex:  $\epsilon \approx 6-10$  próximo a interface polarizada, e  $\epsilon \approx 70-80$  em fase aquosa),  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo ( $8,854 \cdot 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$ ),  $A$  é a área superficial do eletrodo, e  $d$  é a espessura média da dupla camada elétrica ( $d \approx 1-2 nm$ ), dependendo da concentração, temperatura e natureza do eletrólito (DA SILVA *et al.*, 2020; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; CONWAY, 1999).

A partir da análise da Equação 01 observa-se que para se obter um elevado valor de  $C_{EDLC}$  é requerida uma elevada área superficial. Portanto, maiores valores de  $C_{EDLC}$  podem ser obtidos mediante uso de materiais eletródicos que apresentem uma elevada área superficial específica, por exemplo carvão ativado que apresenta  $A \approx 2000 m^2 g^{-1}$  (DA SILVA *et al.*, 2020; YASSINE; FABRIS, 2017).

Geralmente, os EDLCs comerciais que utilizam eletrodos de carvão ativado apresentam capacitância específica prática de aproximadamente  $200 F g^{-1}$  em eletrólitos aquosos ( $V \approx 1,0 V$ ) e de  $100 F g^{-1}$  em eletrólitos orgânicos ( $V \approx 2,7 V$ ) (DA SILVA *et al.*, 2020; YASSINE; FABRIS, 2017; ZHI *et al.*, 2013; FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001). As capacitâncias específicas obtidas em laboratório com nanotubos de carbono e carbono aerogel

variam de 20 a 100 F g<sup>-1</sup> (DA SILVA *et al.*, 2020; GONZÁLES *et al.*, 2016; ZHI *et al.*, 2013).

No entanto, para o aprimoramento da capacitância específica, vários PCs estão sendo desenvolvidos, utilizando diferentes óxidos de metais de transição, visando incorporar a contribuição das reações faradáicas reversíveis no estado sólido ao processo de armazenamento de energia (DA SILVA *et al.*, 2020; SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017).

Devido as considerações de custo, alguns óxidos de metais de transição têm sido comumente preferidos (ex: MnO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) como candidatos ao desenvolvimento de diferentes PCs ou HCs. Estudos mostram que elevados valores de capacitância específica de 2104 F g<sup>-1</sup> e 3152 F g<sup>-1</sup> foram obtidos para o Co<sub>(0,72)</sub>Ni<sub>(0,28)</sub>O<sub>y</sub> e Ni(OH)<sub>2</sub>, respectivamente (BRISSE *et al.*, 2018; GUPTA; GUPTA; MIURA, 2008).

Outra classe de PCs que apresenta propriedades pseudocapacitivas pronunciadas para aplicações em supercapacitores são os polímeros condutores intrínsecos. No entanto, o uso prático desses materiais é restringido devido apresentar baixo desempenho durante os testes de ciclabilidade (DA SILVA *et al.*, 2020; MENG *et al.*, 2017; XIONG; ZHU; WANG, 2015).

É importante enfatizar que, no caso de PCs e HCs, o mecanismo de armazenamento de carga é uma combinação das contribuições do tipo EDLCs com as reações redox reversíveis no estado sólido (DA SILVA *et al.*, 2020; SIMON; GOGOTSI 2008). Portanto, temos que PCs e HCs podem exibir elevados valores de capacitâncias específicas quando comparado com os EDCLs, melhorando assim as capacidades de energia e potência desses dispositivos.

## **2.2 Natureza do mecanismo de armazenamento de energia nos supercapacitores**

### ***2.2.1 Modelos eletrostáticos da interface eletrodo/solução: Teoria da dupla camada elétrica***

Para entender a estrutura das interfaces eletrificadas, vários modelos foram propostos ao longo dos anos, a fim de se obter uma melhor compreensão dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução.

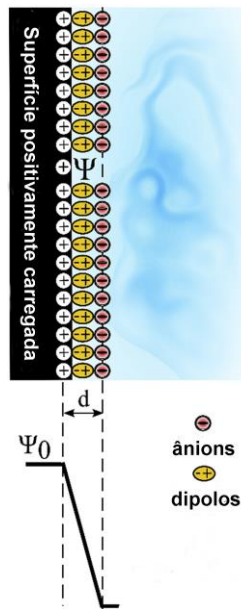
Os modelos clássicos de dupla camada elétrica (ex: modelos eletrostáticos) foram desenvolvidos inicialmente a partir do estudo da interface mercúrio/eletrólito (ex: sistema canônico) de acordo com o tratamento termodinâmico de Lippmann, o qual utiliza o método

do ângulo de contato para determinar a tensão superficial, carga e capacitância (DA SILVA *et al.*, 2020; DAMASKIN; PETRII, 2011; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002).

### 2.2.1.1 Modelo de Helmholtz-Perrin

O modelo mais simples de interface eletrificada foi proposto inicialmente por Helmholtz e Perrin para descrever a distribuição de carga em sistemas coloidais, sendo posteriormente aplicado no campo da eletroquímica. Eles propuseram que a carga no eletrodo extrairia dos íons dispersos aleatoriamente em solução uma contra-camada de carga de sinal oposto. Dessa maneira, a interface eletrificada consistirá em duas camadas de carga, uma no eletrodo e outra na solução, com densidades de carga iguais em magnitude, mas opostas em sinal, exatamente como em um capacitor de placa paralela, conforme apresentado na Figura 2.2, portanto, a origem do termo "dupla camada" (DA SILVA *et al.*, 2020; FLETCHER; BLACH; KIRKPATRICK, 2014; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947).

**Figura 2.2** – Modelo de placas paralelas de Helmholtz-Perrin.



Fonte: Da Silva *et al.*, 2020. Adaptado.

No modelo de Helmholtz-Perrin (HP), a queda de potencial entre as duas camadas de carga apresenta comportamento linear e a capacitância da dupla camada elétrica é descrita conforme Equação 02:

$$C_{HP} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (02)$$

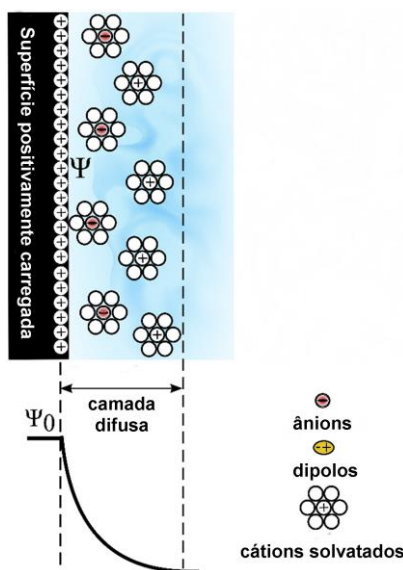
onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica relativa da dupla camada,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $A$  é a área superficial do eletrodo, e  $d$  é a espessura média da dupla camada elétrica ( $d \approx 1-2$  nm), dependendo da concentração, temperatura e natureza do eletrólito (DA SILVA *et al.*, 2020; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947).

No modelo de Helmholtz-Perrin (HP), a dupla camada elétrica (DCE) com espessura  $d$  é definida como uma camada compacta/estática; porém, de acordo com o princípio de Boltzmann, devido às forças eletrostáticas, a dupla camada elétrica seria influenciada pelos efeitos da flutuação térmica (e.g.,  $E_{\text{térmica}} = k_B T$ ) da solução eletrolítica, e não permaneceria estática na matriz compacta mostrada na Figura 2.2, portanto este modelo tende a subestimar o efeito da (DCE) durante a polarização de íons na interface eletrodo / solução (DA SILVA *et al.*, 2020; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002).

### 2.2.1.2 Modelo de Gouy-Chapman

O modelo de HP foi posteriormente modificado por Gouy e Chapman, introduzindo um modelo difuso da DCE. Neste modelo, a camada difusa de Gouy-Chapman, é afetada pela energia térmica de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, exibindo uma capacitância variável, dependente do potencial aplicado, força iônica, temperatura e tipo de íons (DA SILVA *et al.*, 2020; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947). A Figura 2.3 apresenta o modelo difuso de Gouy-Chapman (GC).

**Figura 2.3** – Modelo difuso de Gouy-Chapman.



Fonte: Da Silva *et al.*, 2020. Adaptado.

De acordo com a teoria de GC, a queda de potencial apresenta um decaimento exponencial e a capacitância diferencial ( $CG$ ) é determinada conforme Equação 03:

$$C_{GC} = \left( \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 z^2 e_0^2 c_0}{k_B T} \right)^{1/2} \cosh \left( \frac{ze_0 \Psi_M}{2k_B T} \right) \quad (03)$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica relativa da dupla camada,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $z$  é a valência dos íons,  $e_0$  é carga elementar do elétron,  $c_0$  é a concentração do eletrólito,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\Psi_M$  é o potencial aplicado (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947).

O modelo de camada difusa de GC superou a fraqueza do modelo de HP que não prevê variação da capacitância com o potencial. No entanto, no modelo de GC, os íons foram considerados como cargas pontuais e as interações íon-íon foram negligenciadas, superestimando a energia armazenada na camada difusa (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947).

### 2.2.1.3 Modelo de Stern

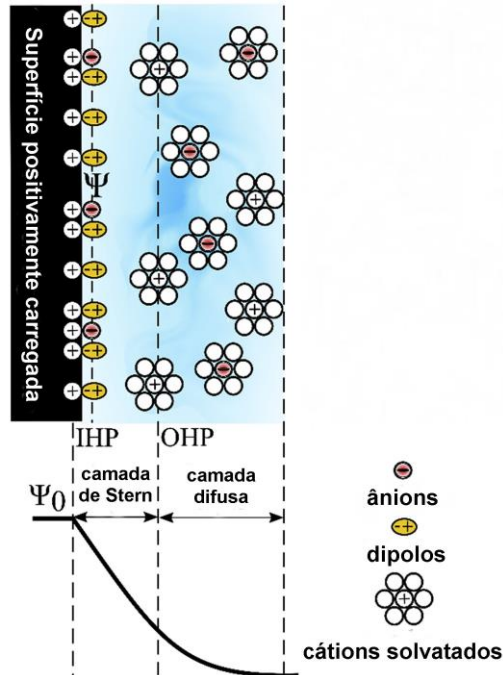
O modelo proposto por Stern, consiste na combinação em série dos modelos de Helmholtz-Perrin e Gouy-Chapman. Neste modelo, Stern eliminou a aproximação de carga pontual do modelo de camada difusa de GC e introduziu o conceito de plano ao considerar a contribuição do acúmulo de íons próximos à superfície do eletrodo e o movimento hidrodinâmico das espécies iônicas na camada difusa (DA SILVA *et al.*, 2020; FLETCHER; BLACH; KIRKPATRICK, 2014; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947).

Em 1947, Grahame propôs uma melhoria adicional aos modelos eletrostático de DCE para eletrodos planos, ao considerar a influência das espécies iônicas especificamente adsorvidas devido a ação de fortes interações químicas e à subdivisão da camada compacta de Helmholtz em plano interior de Helmholtz (IHP) e plano exterior de Helmholtz (OHP). O IHP corresponde às distâncias de aproximação mais próxima da superfície que podem surgir para ânions não solvatados (ex: ânions especificamente adsorvidos), e o OHP corresponde aos cátions solvatados (ex: cátions não especificamente adsorvidos) (DA SILVA *et al.*, 2020; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947).

É oportuno mencionar que o modelo desenvolvido por Stern (1924) e Grahame (1947) é geralmente referido como modelo de Stern. O modelo de Stern, considera que a

camada compacta de Helmholtz possui uma espessura média de 1 a 2 nm e que a camada difusa de Gouy-Chapman inicia no OHP com uma espessura na faixa de 10 a 100 nm (DA SILVA *et al.*, 2020). A Figura 2.4 apresenta o modelo proposto por Stern.

**Figura 2.4** – Modelo de Stern.



Fonte: Da Silva et al., 2020. Adaptado.

De acordo com o modelo de Stern, a queda de potencial apresenta dois comportamentos distintos, um comportamento linear a partir da superfície do eletrodo até a região do OHP conforme modelo de HP, e um decaimento exponencial da região do OHP até o seio da solução conforme modelo de GC. A contribuição da capacitância das duas regiões (camada de Stern (Helmholtz) e camada difusa) do modelo de Stern resulta na associação de dois capacitores em série, portanto a capacitância total da interface ( $C$ ) é descrita conforme Equação 04:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{HP}} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (04)$$

A análise das Equações 02, 03 e 04 nos permite verificar que quando aumentamos a concentração do eletrólito  $c_0$  temos um aumento no valor da capacitância  $C_{GC}$ , e a capacitância  $C_{HP}$  permanece constante. Assim, a medida que aumentamos  $c_0$  temos que  $(1/C_{GC}) \rightarrow (1/C_{HP})$ , resultando em  $C \approx C_{HP}$ . Este resultado revela que a maior parte da carga da solução é comprimida no plano de Helmholtz ou confinada em uma região próxima a esse

plano, sendo, portanto, pouca carga é espalhada de maneira difusa na solução. Por outro lado, em soluções com baixas concentração do eletrólito temos que  $(1/C_{GC}) \ll (1/C_{HP})$  e, portanto,  $C \approx C_{GC}$ . Esse resultado indica que a interface eletrificada se transformou em uma estrutura semelhante a camada difusa de Gouy-Chapman, com a carga da solução dispersa sob influência simultânea de forças elétricas e térmicas (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; GRAHAME, 1947).

Portanto, no caso de supercapacitores, onde eletrólitos concentrados são comumente utilizados (ex:  $C_0 \geq 1,0 \text{ M}$ ), a capacitância total é determinada pela camada compacta de HP, que por sua vez é afetada pela interação do material do eletrodo com os íons e dipolos (DA SILVA *et al.*, 2020). Uma revisão recente realizada por Da Silva e colaboradores (2020) apresenta outros modelos de interface eletrificadas para eletrodos planos com uma discussão mais aprofundada.

### ***2.2.2 Modelos eletrostáticos da interface eletrodo/solução na presença de processos faradaicos***

A adição de materiais redox, pseudocapacitivos, na composição do eletrodo resulta em uma melhoria significativa da capacitância geral. De acordo com Conway (1999), diferentes processos eletroquímicos fundamentais podem resultar em um comportamento pseudocapacitivo, sendo eles: (i) deposição subpotencial, (ii) pseudocapacitância redox e (iii) pseudocapacitância de intercalação (DA SILVA *et al.*, 2020; AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014; CONWAY, 1999).

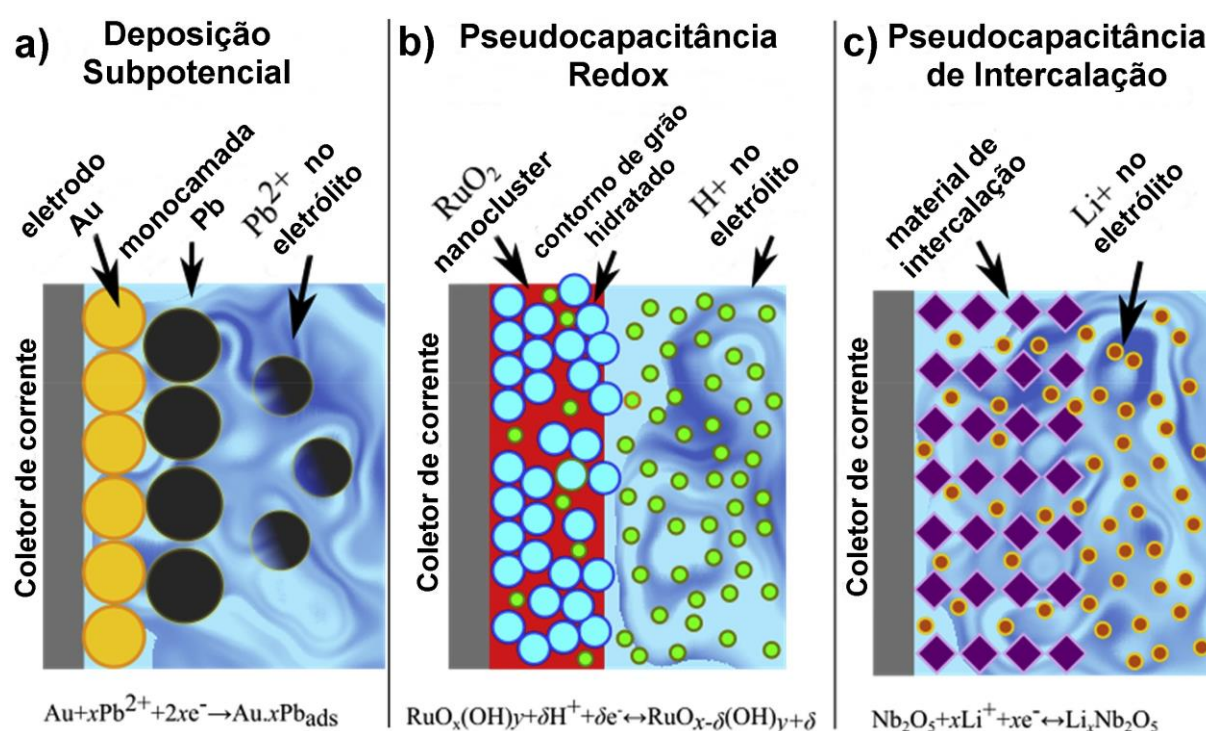
O fenômeno eletroquímico de deposição subpotencial é verificado quando íons metálicos formam uma monocamada adsorvida sobre um substrato metálico diferente, em potencial inferior ao potencial redox padrão. Um exemplo de processo de deposição subpotencial é verificado na deposição de chumbo sobre uma superfície de ouro (DA SILVA *et al.*, 2020; AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014).

A pseudocapacitância redox é verificada quando os íons presentes na fase sólida, por exemplo, íons adsorvidos na superfície ou próximos da superfície de um eletrodo de óxido metálico) resultam na ocorrência de uma reação faradaica de transferência de elétrons (processo redox). Um exemplo clássico de pseudocapacitância é a óxi-redução do par redox Ru(III)/Ru(IV) presente nos eletrodos de dióxido de rutênio hidratado ( $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) (DA SILVA *et al.*, 2020; TRASATTI, 1991).



A pseudocapacitância de intercalação ocorre quando os íons se intercalam/inserem nas camadas (interstícios) de um material redox ativo, sem ocasionar alterações na estrutura cristalina do material, com a ocorrência concomitante de um processo de transferência de carga. Um exemplo neste caso, é a intercalação de íons  $\text{Li}^+$  na estrutura de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{MnO}_2$  (DA SILVA *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2015; AUGUSTYN *et al.*, 2013). A Figura 2.5 apresenta um esquema desses processos fundamentais.

**Figura 2.5** – Processos eletroquímicos fundamentais que resultam em um comportamento pseudocapacitivo.



Fonte: Da Silva *et al.*, 2020. Adaptado.

Quando se observa a presença de uma corrente de fuga através da estrutura da dupla camada elétrica, como resultado de um processo faradaico, um processo pseudocapacitivo pode se desenvolver onde as extensões da carga passada ( $q$ ) é uma função do potencial do eletrodo ( $E$ ), de modo que surge um derivado ( $dq/dE$ ), que é eletricamente indistinguível de uma capacitância verdadeira (DA SILVA *et al.*, 2020; CONWAY, 1999).

Os diferentes processos eletroquímicos que resultam no aparecimento de uma pseudocapacitância podem ser representados por uma expressão do tipo Nernst, onde o potencial do eletrodo ( $E$ ) está relacionado a alterações na atividade química das espécies iônicas determinantes do potencial, ou seja, existe uma relação funcional entre o potencial do

eletrodo e a extensão da carga transferida durante os processos de adsorção/dessorção na interface eletrodo/solução ou na superfície interna do material eletródico (DA SILVA *et al.*, 2020; AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014; CONWAY, 1997). Esses processos do tipo Nernst podem ser representados genericamente pela Equação (05):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{X}{1-X} \right) \quad (05)$$

onde  $E$  (V) é o potencial do eletrodo,  $R$  é a constante dos gases ideal ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo faradaico,  $F$  é a constante de Faraday ( $96485 C mol^{-1}$ ) e  $X$  é a extensão da cobertura fracionária da superfície ou estrutura interna ocupada pelas espécies iônicas determinantes do potencial.

A partir destas considerações, uma capacitância específica ( $C / F g^{-1}$ ) pode ser definida em regiões onde o gráfico de  $E$  vs  $X$  possui um comportamento linear (DA SILVA *et al.*, 2020; AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014), como:

$$C = \left( \frac{nF}{M} \right) \frac{X}{E} \quad (06)$$

onde  $M$  é a massa molecular do material ativo (pseudocapacitivo). No entanto, considerando que o gráfico de  $E$  vs  $X$  não possui um comportamento verdadeiramente linear, como no caso de um supercapacitor ideal, a capacitância medida é chamada de pseudocapacitância específica.

Além destes aspectos termodinâmicos discutidos, é necessário enfatizar que os processos cinéticos relacionados ao aparecimento de uma pseudocapacitância são de suma importância para o desempenho geral de dispositivos de armazenamento de energia, uma vez que há ocorrência de processos faradaicos em diferentes taxas na superfície, próximo a superfície e no seio da solução, ou seja, enquanto os processos faradaicos de superfície e próximo a superfície geralmente não são limitados pelo transporte de massa das espécies iônicas ativas, é possível observar que a ocorrência de processos faradaicos no seio da solução podem ser severamente afetados por uma lenta difusão no estado sólido (DA SILVA *et al.*, 2020; AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014).

De acordo com Conway (1999), nos PCs, onde processos faradaicos reversíveis (redox) apresentam importante contribuição para a capacitância geral ( $C$ ), temos que  $C$  pode ser descrita pela combinação teórica de dois capacitores conectados em paralelo conforme descrito na Equação (07):

$$C = C_{dl} + C_{\phi} \quad (07)$$

onde  $C_{dl}$  é a capacitância originada da contribuição eletrostática da dupla camada elétrica (DCE), que está presente em qualquer sistema eletroquímico e  $C_\phi$  é uma pseudocapacitância associada à presença de uma corrente de fuga na estrutura da DCE devido à ocorrência de um processo faradaico.

No caso da pseudocapacitância  $C_\phi$ , tem-se que a carga armazenada na interface eletrodo/solução é originada da transferência de elétrons decorrente das reações redox reversíveis no estado sólido (RRRES) e/ou do processo de intercalação de íons que ocorrem durante as RRRES. Neste caso, o processo faradaico geral pode ser representado pelo seguinte processo redox genérico:



onde  $O_{ads.}$  e  $R_{ads.}$  correspondem respectivamente aos estados oxidado e reduzido das espécies adsorvidas presentes no material eletródico em contato com o eletrólito, e o termo  $ne$  refere ao número de elétrons trocados por sítio ativo.

Teoricamente, os aspectos fundamentais da pseudocapacitância  $C_\phi$  inerentes aos processos redox representado pela Equação (08) podem ser investigados mediante análise do fenômeno da adsorção/dessorção das espécies  $O_{ads.}$  e  $R_{ads.}$  considerando um modelo teórico simples representativo da variação da taxa de cobertura destas espécies ( $\theta$ ) em função do potencial aplicado (V). Nesse sentido, considerando um processo puramente eletrostático, a carga elétrica presente na superfície do eletrodo ( $q_m$ ) exibindo condutividade metálica pode ser representada pela Equação (09) (DA SILVA *et al.*, 2020; CONWAY,1997).

$$q_m = q_0(1 - \theta) + q_1\theta \quad (09)$$

onde  $q_1$  é a carga associada à cobertura superficial ( $\theta$ ) das espécies adsorvidas e  $q_0$  é a carga associada à superfície não coberta representada pela fração de área superficial  $(1 - \theta)$ . Portanto, a capacitância eletrostática  $C_{dl}$  pode ser descrita conforme Equação (10) (DA SILVA *et al.*, 2020; CONWAY,1997):

$$C_{dl} = C_1(1 - \theta) + C_2\theta + (q_1 - q_0)[d\theta / dV] \quad (10)$$

onde  $C_1 = dq_0 / dV$  e  $C_2 = dq_1 / dV$ .

Assim, quando as interações repulsivas do tipo adsorbato-adsorbato são desprezíveis é possível demonstrar que a pseudocapacitância  $C_\phi$  pode ser representada pela

Equação (11), com uma expressão do tipo isoterma de Langmuir (DA SILVA *et al.*, 2020; CONWAY,1997).

$$C_{\phi} = \left[ (q_1 - q_0)^2 / (RT\Gamma_m) \right] [\theta(1-\theta)] \quad (11)$$

onde o parâmetro  $\Gamma_m$  é o excesso superficial de íons, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Em geral, é teoricamente verificado que os valores típicos de  $C_{\phi}$  são referentes a uma densidade de carga superficial  $q_{\phi}$  de  $\approx 220 \mu\text{C cm}^{-2}$  enquanto os valores típicos de  $C_{dl}$  são decorrentes de uma carga superficial  $q_{dl}$  de  $\approx 20 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Deste modo, estima-se que a energia específica ( $E$ , em  $\text{W h kg}^{-1}$ ) associada ao processo de armazenamento de carga na interface eletrodo/solução referente a uma tensão de 1,0 volt no caso dos EDLCs é de  $\approx 28 \text{ W h kg}^{-1}$  (ex: carbono poroso com área superficial específica de  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Para fins de comparação, supondo que este mesmo material de carbono se comportasse como um PCs, estima-se teoricamente para uma tensão de 1,0 volt que a energia específica seria de  $\approx 1876 \text{ W h kg}^{-1}$ , ou seja, 67 vezes superior aos EDLCs (DA SILVA *et al.*, 2020).

De acordo com Da Silva e colaboradores (2020), os valores teóricos limites previstos para a capacitância interfacial segundo os modelos representados pelas Equações (09) e (10) são direcionadores no que tange a confecção de novos tipos de materiais eletródicos para uso em dispositivos supercapacitores. Em princípio, os valores teóricos máximos permitidos para a capacitância são passíveis de serem alcançados na prática mediante uso de nanomateriais eletródicos possuidores de elevada área eletroquimicamente ativa (ex: estruturas de carbono nanoestruturadas funcionalizadas e óxidos metálicos nanoestruturados suportados em materiais porosos), carvões ativado decorados com óxidos metálicos, bem como do uso de eletrólitos mais apropriados.

A obtenção de elevados valores da pseudocapacitancia  $C_{\phi}$  está intimamente ligada com uma elevada taxa de transferência de elétrons por unidade de massa do material eletródico, normalmente disponibilizado na forma de filmes finos, ou seja, o material eletródico deve apresentar uma alta rugosidade/porosidade de modo a expor ao eletrólito o máximo de sítios ativos para maximizar as RRRES. Além disso, cada sítio ativo superficial deve ser capaz de transferir de forma rápida e reversível um número expressivo de elétrons. No caso de alguns materiais de carbono, os valores de  $C_{\phi}$  podem representar 5-10% da capacitância total (DA SILVA *et al.*, 2020; CONWAY,1997).

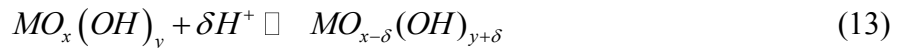
Grupos funcionais de superfície comumente verificado em materiais de carbono, por exemplo grupos oxigenados (ex: quinona, cetona, carbonila), podem resultar em uma melhoria significativa da molhabilidade dos materiais de carbono, aumentando o acesso do eletrólito no interior dos microporos e mesoporos interconectados. No caso de eletrodos constituídos de materiais de carbono, as RRRES geralmente envolvem a oxidação e redução reversível de diferentes grupos funcionais oxigenados, por exemplo conforme apresenta a Equação (12) (DA SILVA *et al.*, 2020; ZDOLSEC *et al.*, 2019):



em que  $>C_xO$  representa um complexo do tipo carbonila ou quinona.

Portanto, a capacitância real verificada para eletrodos baseados em materiais de carbono é composta de contribuições dos processos eletrostático ( $C_{dl}$ ) e faradaicos ( $C_\phi$ ).

No caso de eletrodos contendo óxido de metais de transição (OMTs), o principal mecanismo responsável pelo acúmulo de carga na interface eletrodo/solução é a pseudocapacitância ( $C_{dl}$ ) originada das RRRES, ou seja, os estados de oxidação dos metais de transição presente nos óxidos hidratados, são modificados mediante variação do potencial aplicado. A partir da notação de Trasatti (1991), as RRRES que ocorrem em meio aquoso pode ser representado genericamente pela Equação (13):



em que  $M$  representa o metal presente nos sítios ativos da matriz de óxido, e  $\delta H^+$  representa a protonação eletroquímica que ocorre na superfície e próximo a superfície (*bulk*), que corresponde a camada de óxido hidratada (camada gel) (DA SILVA *et al.*, 2020; TRASATTI, 1991; TRASATTI; BUZZANCA, 1971).

Um exemplo clássico de material eletródico que apresenta as propriedades desejadas especificadas para os PCs é o dióxido de rutênio hidratado ( $RuO_2 \cdot xH_2O$ ), sendo que com  $\delta = 2$  e  $\Delta V = 1,0 V$ , é previsto uma pseudocapacitância teórica específica ( $C_{teórico}$ ) de  $1450 F g^{-1}$  (DA SILVA *et al.*, 2020; ZHI *et al.*, 2013).

$$C_{teórico} = \frac{nF}{M\Delta V} \quad (14)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo Faradaico,  $F$  é a constante de Faraday,  $M$  é a massa molar do matéria redox ativo e  $\Delta V$  é a janela de potencial de operação.

Em princípio, o  $(\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  pode ser utilizado na forma de filmes finos porosos/rugosos suportados em materiais metálicos ou na forma de pó finamente disperso, ancorado sobre superfície de carbono. No entanto, o elevado custo do rutênio torna inviável a produção em grande escala de supercapacitores baseados somente neste material. Devido a este fato, vários tipos de óxidos contendo metais de transição de baixo custo estão sendo intensivamente investigados visando a obtenção de um material puro ou misto que apresente um elevado desempenho para a fabricação de dispositivos supercapacitores (DA SILVA *et al.*, 2020; WANG, *et al.*, 2017; LOKHANDE; DUBAL; JOO, 2011).

### 2.3 Materiais de carbono para eletrodos de supercapacitores – carvão ativado

Materiais eletródicos constituídos de carbono são considerados materiais atrativos para aplicações industriais de supercapacitores devido ao seu baixo custo, boa estabilidade mecânica e térmica, excelente condutividade elétrica e elevada área superficial específica (RAZA *et al.*, 2018; CAKICI; REDDY; ALONSO-MARROQUIN, 2017; LOKHANDE *et al.*, 2016).

O desempenho dos materiais de carbono é dependente da estrutura, textura e forma. Dentre os diferentes materiais de carbono (ex.: carvão ativado, carbono aerogels; grafeno, nanotubos, etc.), o carvão ativado, apresenta menor custo, pois se origina de fontes carbonáceas facilmente disponíveis, como por exemplo a madeira, sendo extensivamente estudado para diversas aplicações industriais (RAZA *et al.*, 2018; BA *et al.*, 2018; CAKICI; REDDY; ALONSO-MARROQUIN, 2017).

O carvão ativado é um material carbonáceo possuidor de uma estrutura porosa bem desenvolvida, elevada área superficial, alto volume de poros com distribuição de tamanho de poros e grupos químicos de superfície (RAZA *et al.*, 2018; LOKHANDE *et al.*, 2016).

O carvão ativado é obtido através da pirólise de diferentes fontes de carbono, principalmente materiais lignocelulósicos. Durante o processo de síntese, os precursores carbonáceos são carbonizados a temperaturas que variam de 450 a 1200 °C. Com o objetivo de desenvolver porosidade e aumentar a área superficial do material, principais características desses carbonos, dois processos são utilizados: a ativação física e a química. Na ativação física, o carvão obtido na pirólise é exposto a uma atmosfera oxidante em altas temperaturas.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2/\text{N}_2$  são os gases comumente utilizados. Por outro lado, na ativação química, o

material carbonáceo é impregnado com um agente desidratante, tal como  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e a mistura é então carbonizada (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004; RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992).

Embora o desempenho dos supercapacitores dependa de elevada área superficial disponível, outros parâmetros, como a distribuição dos poros, funcionalidade de superfície e a condutividade possuem grande influência nas propriedades elétricas dos supercapacitores, podendo afetar a molhabilidade da superfície do eletrodo, que contribui para um aumento da capacitância específica em materiais de carbono (RAZA *et al.*, 2018; CAKICI; REDDY; ALONSO-MARROQUIN, 2017; LOKHANDE *et al.*, 2016).

Em supercapacitores comerciais, os materiais eletródicos mais empregados são preparados principalmente utilizando-se carvão ativado, devido as propriedades de elevada área superficial e considerável condutividade elétrica, que aliadas à sua estabilidade eletroquímica e baixo custo o torna bastante atrativo para dispositivos comerciais (RAZA *et al.*, 2018; LOKHANDE *et al.*, 2016).

## **2.4 Estrutura cristalina e o mecanismo de armazenamento de carga nos eletrodos $\text{NiCo}_2\text{O}_4$**

Normalmente, é verificado na prática que os PCs, embora sejam de custo de fabricação mais oneroso, exibem uma capacitância específica ( $\text{F g}^{-1}$ ) superior quando comparados aos EDLCs. Neste contexto, a confecção de nanoestruturas constituídas de óxidos mistos contendo metais de transição suportadas sobre substratos de carbono altamente rugosos/porosos (ex: carvão ativado, tecido de carbono, grafeno e nanotubos de carbono) podem resultar em materiais compósitos com alto desempenho para o processo de armazenamento de energia. De modo geral, os materiais nanoestruturados apresentam a vantagem devido apresentarem uma elevada área superficial aliada a existência de rotas curtas para o transporte de elétrons e de íons (DA SILVA *et al.*, 2020; SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017; YU; CHABOT, 2013).

Neste contexto, óxidos de metais de transição mistos (OMTMs) nanoestruturados contendo cátions metálicos distintos têm recebido grande interesse nos últimos anos devido suas propriedades promissoras para a confecção de diferentes dispositivos destinados ao armazenamento de energia. Em particular, destacam-se os OMTMs com estrutura do tipo espinélio (ex:  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) que são constituídos pelos metais Fe, Ni, Co, Mn, Zn, etc. A presença

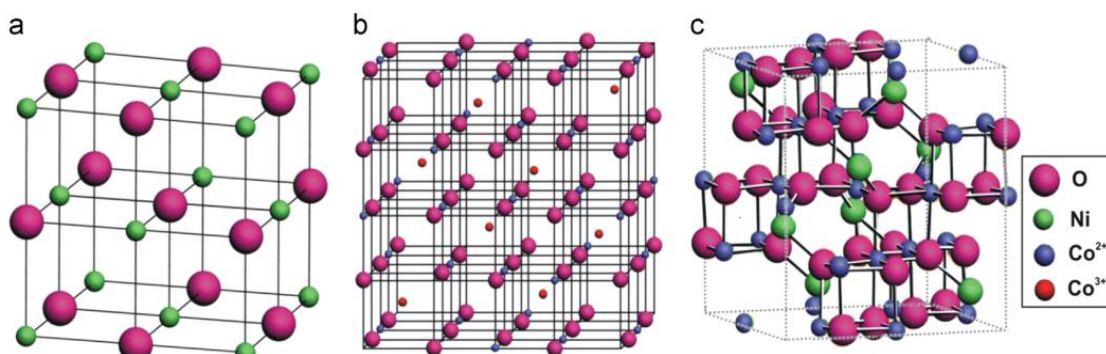
de dois cátions metálicos distintos no retículo neste caso pode propiciar no aumento da pseudocapacitância dos OMTMs e em melhorias na condutividade eletrônica (BRISSE *et al.*, 2018; CHEN, 2017; YU; CHABOT, 2013; CHENG *et al.*, 2011).

Especial destaque no que tange o estudo de novos materiais para supercapacitores tem sido dado à cobaltita de níquel ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) devido este material apresentar uma elevada capacitância específica resultante das RRRES e da presença de diferentes nanoarquiteturas (*e.g.*, nano-fios, nano-agulhas, nano-folhas, nano-plaquetas, etc.), além de ser um material de baixo custo e que exibe baixa toxicidade (BRISSE *et al.*, 2018; DUBAL *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2012\_b).

O  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  oferece interessantes propriedades eletrônicas oriundas das combinações eletrônicas entre os cátions metálicos apresentando diferentes estados de oxidação. Normalmente, o espinélio apresenta uma condutividade elétrica cerca de duas ordens de magnitude superior à dos óxidos puros de níquel ( $\text{NiO}$ ) e de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) devido ao transporte de elétrons entre os diferentes cátions ocorrer com uma energia de ativação relativamente baixa. Este comportamento é importante visto que valores baixos da resistividade elétrica do material minimizam a ESR que causa o processo indesejado da dissipação de energia nos supercapacitores. Além disso, os diferentes estados de oxidação dos metais propiciam num acentuado processo pseudocapacitivo na interface eletrodo/solução e, ou no *bulk* do material devido a intercalação de íons que acompanha processos redox ocorrendo no estado sólido hidratado, principalmente em meio alcalino onde o espinélio é termodinamicamente estável (BRISSE *et al.*, 2018; ALLAGUI *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012\_a).

As estruturas cristalinas dos óxidos  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  são apresentadas na Figura 2.6.

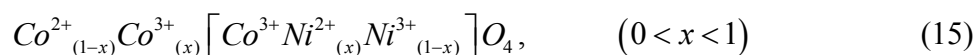
**Figura 2.6** – Estruturas cristalinas dos óxidos (a)  $\text{NiO}$ , b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e c)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .



Fonte: Allagui et al., 2016.

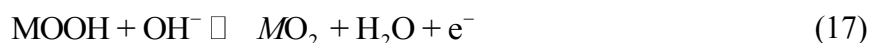
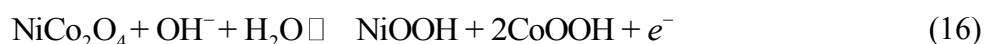


Conforme apresentado na Figura 2.6, o  $NiO$  apresenta estrutura cúbica de face centrada com os íons  $Ni^{2+}$  e  $O^{2-}$  distribuídos em posições octaédricas. Já o  $Co_3O_4$ , apresenta estrutura do espinélio normal, possui íons  $Co^{2+}$  distribuídos em sítios tetraédricos e os íons  $Co^{3+}$  posições octaédricas. O espinélio misto  $NiCo_2O_4$  é uma estrutura que apresenta metade dos sítios octaédricos e um oitavo dos sítios tetraédricos contendo os íons  $O^{2-}$ . Para manter a neutralidade, no cristal do ‘espinélio ideal’, um terço dos cátions se encontram no estado de oxidação de  $2^+$  e os dois terços restantes estão no estado  $3^+$ . No entanto, a proporção real dos cátions na matriz do óxido pode ser alterada mediante existência de vacâncias conforme as condições de síntese do óxido. O espinélio do tipo cobaltita pode ser representado pela fórmula geral:



onde as espécies de Ni ocupam os sítios octaédricos e o Co é distribuído tanto nos sítios octaédricos quanto tetraédricos.

O mecanismo de armazenamento de carga na interface eletrodo/solução devido às RRRES e, ou no *bulk* hidratado do eletrodo devido a intercalação de íons acompanhada de processo redox, em meio em alcalino, que envolve os diferentes cátions metálicos, pode ser representado pelas seguintes reações redox do estado sólido (WANG et al., 2012\_a):



onde M (=Co ou Ni) corresponde a um sítio ativo.

Devidos às variações na morfologia superficial do óxido (e.g., grau de rugosidade e, ou porosidade em diferentes escalas), o  $NiCo_2O_4$  apresenta interessantes propriedades eletroquímicas que podem ser ajustadas mediante variações nas condições de preparo dos eletrodos. Neste contexto, vários estudos foram realizados nos últimos anos de modo a buscar condições de síntese mais ideais visando obter as morfologias superficiais desejáveis, bem como alterações nas propriedades químicas do óxido mediante a obtenção de defeitos estequiométricos, visto que estes governam a distribuição dos cátions e dos estados de oxidação na estrutura do óxido (DUBAL et al., 2015; WANG et al., 2012\_a).

## 2.5 Aspectos tecnológicos e aplicação dos supercapacitores

Em geral, as aplicações tecnológicas dos supercapacitores podem ser categorizadas em dois tipos básicos: (i) processos de recuperação (*backup*) da energia proveniente da fonte de energia principal (primária) e (ii) como fonte de energia primária (contínua ou alternada) (DA SILVA *et al.*, 2020; BÉGUIN; FRACKOWIACK, 2013).

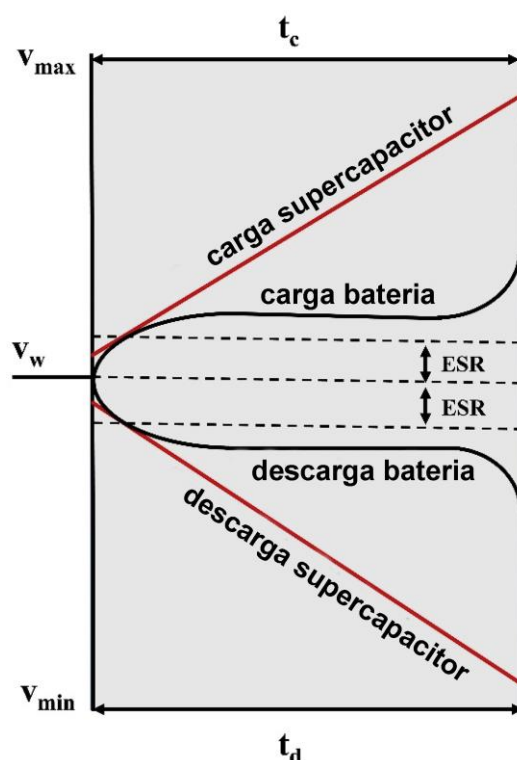
Nos casos das aplicações envolvendo *backup* o supercapacitor é conectado paralelamente a uma fonte de alimentação principal como por exemplo uma bateria. Neste caso, apesar das quedas de energia devido ao desligamento da fonte de alimentação principal, quedas de tensão ou problemas de contato, os supercapacitores servem para assegurar o fornecimento de energia ao dispositivo eletroeletrônico desejado. É neste tipo de aplicação que a maior parte dos supercapacitores tem sido utilizada (ex: fonte backup para memórias, microcomputadores, placas eletrônicas de sistemas e relógios) (DA SILVA *et al.*, 2020; BÉGUIN; FRACKOWIACK, 2013).

No entanto, devido ao aumento significativo da energia específica que pode ser obtida dos supercapacitores mais modernos devido aos avanços tecnológicos mais recentes, tem-se que estes dispositivos também podem atualmente ser usados como fonte de energia em várias novas aplicações de interesse tecnológico, como é o caso dos dispositivos eletrônicos portáteis, dos equipamentos de transporte (veículos elétricos), bem como em equipamentos industriais. No caso dos veículos elétricos, os supercapacitores servem como fonte auxiliar de energia ideal, pois podem fornecer alta eficiência energética, alta potência específica e grande capacidade para recuperar a perda de energia durante as frenagens (DA SILVA *et al.*, 2020; BÉGUIN; FRACKOWIACK, 2013; YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

Embora as baterias/pilhas e células a combustível sirvam como dispositivos de armazenamento primário de energia para os veículos elétricos, estas não são capazes de liberar de forma rápida a energia necessária para se obter a rápida aceleração do veículo durante os períodos de retomada de marcha. Todavia, como os supercapacitores têm a capacidade de efetuar uma rápida carga/descarga de sua energia e também permitem realizar o processo da frenagem regenerativa, a qual reduz em cerca de 15% o consumo de combustível do veículo elétrico, os supercapacitores são dispositivos que podem ser naturalmente combinados com as baterias e células a combustível para que os veículos elétricos tenham um elevado desempenho durante a aceleração do veículo em situações diversas do dia-a-dia (DA SILVA *et al.*, 2020; KOUCHACHVILI; YAICI; ENTCHEV, 2018; YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

A Figura 2.7 apresenta uma comparação esquemática entre os perfis de carga/descarga de uma bateria e de um supercapacitor, onde: (i)  $t_c$  e  $t_d$  corresponde ao tempo de duração da carga e descarga, respectivamente; (ii)  $V_w$  corresponde ao potencial (tensão) do supercapacitor equivalente à tensão em circuito aberto de uma bateria; (iii)  $V_{max}$  e  $V_{min}$  representa o fim do potencial de carga e descarga, respectivamente, e (iv) ESR corresponde a resistência em série equivalente do supercapacitor.

**Figura 2.7** – Comparação esquemática entre os perfis de carga/descarga de um supercapacitor e de uma bateria.



Fonte: Shukla e Vijayamohanan, 2000. Adaptado.

Conforme apresentado na Figura 2.7, no caso das baterias a tensão permanece praticamente constante sobre amplo intervalo de tempo e, portanto, estas exibem um platô durante o processo de carga/descarga. Contrariamente, verifica-se no caso dos supercapacitores uma variação linear da tensão com tempo da carga/descarga durante a aplicação de uma corrente constante (processo galvanostático).

Os diferentes comportamentos eletroquímicos apresentados pelas baterias e supercapacitores são bem-vindos para diversas situações práticas, uma vez que podem permitir o desenvolvimento de diferentes aplicações tecnológicas envolvendo o acúmulo e a liberação rápida da energia armazenada. Para aplicações específicas em que os

supercapacitores são candidatos a substituir as baterias convencionais, as propriedades eletroquímicas dos supercapacitores podem ser adaptadas a partir da utilização de materiais pseudo-capacitivos afim de obter um perfil de tensão mais estável (invariável) durante o processo de descarga semelhante a uma 'pseudo-bateria' (DA SILVA *et al.*, 2020; CHEN, 2017).

O fator chave que ainda restringe algumas aplicações tecnológicas em grande escala dos supercapacitores de alto desempenho está relacionado aos custos de fabricação. Portanto, existe uma alta demanda tecnológica no que tange a fabricação de dispositivos supercapacitores de alto desempenho que possam ser produzidos de forma economicamente viável para aplicação em grande escala comercial (DA SILVA *et al.*, 2020; CHEN, 2017; YU e CHABOT, 2013).

Dessa forma, no presente trabalho, objetivou-se confeccionar e caracterizar materiais compósitos contendo material de carbono modificado com metálicos mistos de níquel e cobalto, visando a obtenção de materiais eletródicos de alto desempenho e baixo custo de fabricação, para aplicação em dispositivos supercapacitores.

### 3 OBJETIVOS

Confeccionar e caracterizar materiais compósitos nanoestruturados constituídos de óxidos metálicos mistos contendo Ni e Co ( $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ ), com  $x \approx 1$ ,  $y \approx 2$  e  $z \approx 4$ , suportados sobre substratos de carbono possuidores de elevada área superficial (carvão ativado) visando obtenção de materiais eletródicos com elevado desempenho para aplicação em dispositivos supercapacitores.

#### 3.1 Objetivos específicos

✓ Confeccionar materiais compósitos nanoestruturados, preparados pelo método térmico, mediante calcinação dos precursores metálicos misturado com material de carbono, variando-se a razão mássica metal total / carbono, onde a proporção metálica será sempre de Ni:Co = 1:2, visando a obtenção da estrutura do tipo espinélio recobrindo as partículas de carbono.

✓ Caracterizar ‘*ex situ*’ os materiais compósitos com as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

✓ Caracterizar eletroquimicamente os materiais compósitos empregando-se célula ‘*zero-gap*’ de três eletrodos em eletrólito aquoso mediante estudos com as técnicas de voltametria cíclica (VC), carga/descarga em condição galvanostática (C/D) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Confeção dos materiais eletródicos e montagem do dispositivo supercapacitor

#### 4.1.1 *Preparo do material compósito [NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]/[CA]*

Os materiais compósitos [NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]/[CA] foram sintetizados pelo método térmico no qual consistiu na calcinação dos precursores nitratos Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O impregnados com isopropanol na proporção Ni:Co = 1:2 a fim de induzir a formação do espinélio NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sobre o substrato de carvão ativado, previamente tratado sob refluxo em ácido nítrico 6M.

O tratamento do carvão ativado com ácido nítrico 6M (CA-6M) consistiu em submeter o carvão ativado comercial à ebulição em solução contendo HNO<sub>3</sub> 6 M, na proporção de massa de carvão (g) e volume de HNO<sub>3</sub> 6 M (mL): 1/10; por 120 min (em manta aquecedora), sendo posteriormente lavado com água destilada até que o resíduo de lavagem atingisse pH próximo ao valor da água destilada. Após a lavagem, o CA-6M foi seco em estufa por 12 h a 120 °C, resfriado em dessecador até temperatura ambiente (24 °C) e armazenado em recipientes fechados até a sua utilização. Esta metodologia foi adaptada de Lopes (2012). O tratamento químico teve a finalidade de obter modificações dos grupos de superfície do CA.

O “método da impregnação” consistiu em adicionar uma massa de 500 mg do CA-6M, em 25 mL de solução de isopropanol contendo diferentes concentrações dos íons Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>, de modo a obter a relação [NiCo<sub>2</sub>]<sub>x</sub>[CA]<sub>(1-x)</sub>, com x variando no intervalo de 0 a 1, a saber (0 - 0,025 - 0,050 - 0,125 - 0,250 - 0,375 - 0,500 - 1). As soluções contendo o CA-6M foram agitadas numa mesa agitadora por 72 h a fim de aumentar a eficiência do processo de impregnação dos metais na microestrutura do substrato poroso.

Após agitação, o CA-6M impregnado com os metais, foi inserido em cadinho de porcelana, e seco em estufa a 80 °C por 4 h. Posteriormente, o material seco foi transferido para um forno tipo mufla com aquecimento em atmosfera convencional (ar) da temperatura inicial de ≈ 25°C até a temperatura final de 350 °C a uma taxa de 6 °C min<sup>-1</sup> (t ≈ 54 min).

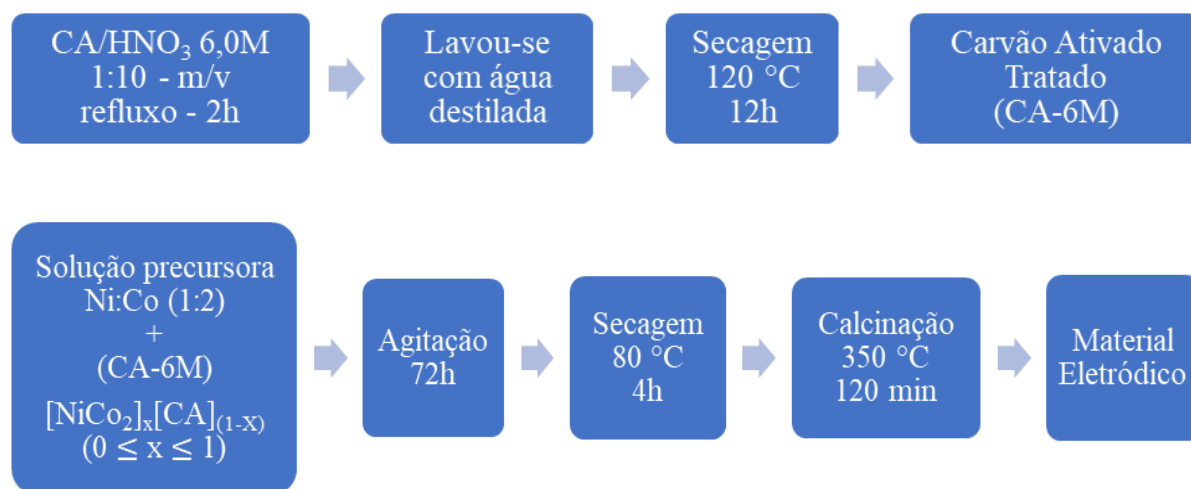
Após alcançar a temperatura de 350 °C o material compósito [NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]/[CA] foi mantido por 120 min, sendo posteriormente retirado da mufla e resfriado em temperatura

ambiente. O material compósito obtido foi macerado com pistilo de porcelana até ser obter um pó bastante fino para posterior confecção dos eletrodos de trabalho (ET).

Para o estudo do branco referente aos ensaios eletroquímicos, 500 mg do CA-6M foi tratado termicamente na ausência dos metais de inserção, a fim de se obter os parâmetros eletroquímicos na ausência do óxido misto. Analogamente, 500 mg de pó bastante fino do óxido misto puro foi preparado pelo método descrito acima afim de avaliar as propriedades eletroquímicas na ausência do CA-6M.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do processo de confecção dos materiais eletródicos.

**Figura 4.1** – Fluxograma do processo de confecção dos materiais eletródicos.



#### 4.1.2 Preparo dos eletrodos com o compósito $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]/[\text{CA}]$ para uso em célula ‘zero-gap’

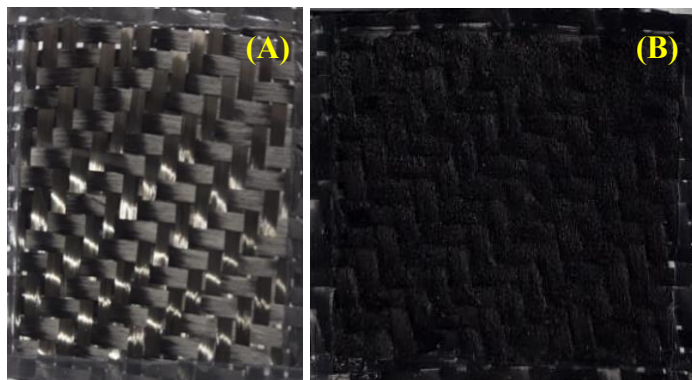
Os materiais na forma de pó fino foram misturados com algumas gotas da solução de NaOH 2,0 M, a qual é relativamente viscosa, a fim de obter uma pasta aderente, adequada aos propósitos de montagem dos eletrodos na célula ‘zero-gap’.

O eletrodo de trabalho (ET) foi confeccionado mediante espalhamento do pó com auxílio de uma espátula sendo utilizado uma massa pré-definida ( $\approx 25$  mg) do compósito  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]/[\text{CA}]$  presente na pasta sobre suporte de Tecido de Carbono (3 cm  $\times$  3 cm) com trama de fio do tipo sarja (Maxepoxi, Brasil). O contra eletrodo (CE) foi confeccionado mediante espalhamento com espátula da massa ( $\approx 25$  mg) do carvão ativado tratado (CA) presente na pasta sobre suporte de Tecido de Carbono (3 cm  $\times$  3 cm), configurando uma



célula eletroquímica assimétrica (ex:  $ET \neq CE$ ). A Figura 4.2 apresenta o tecido de carbono antes e após a impregnação do material eletródico.

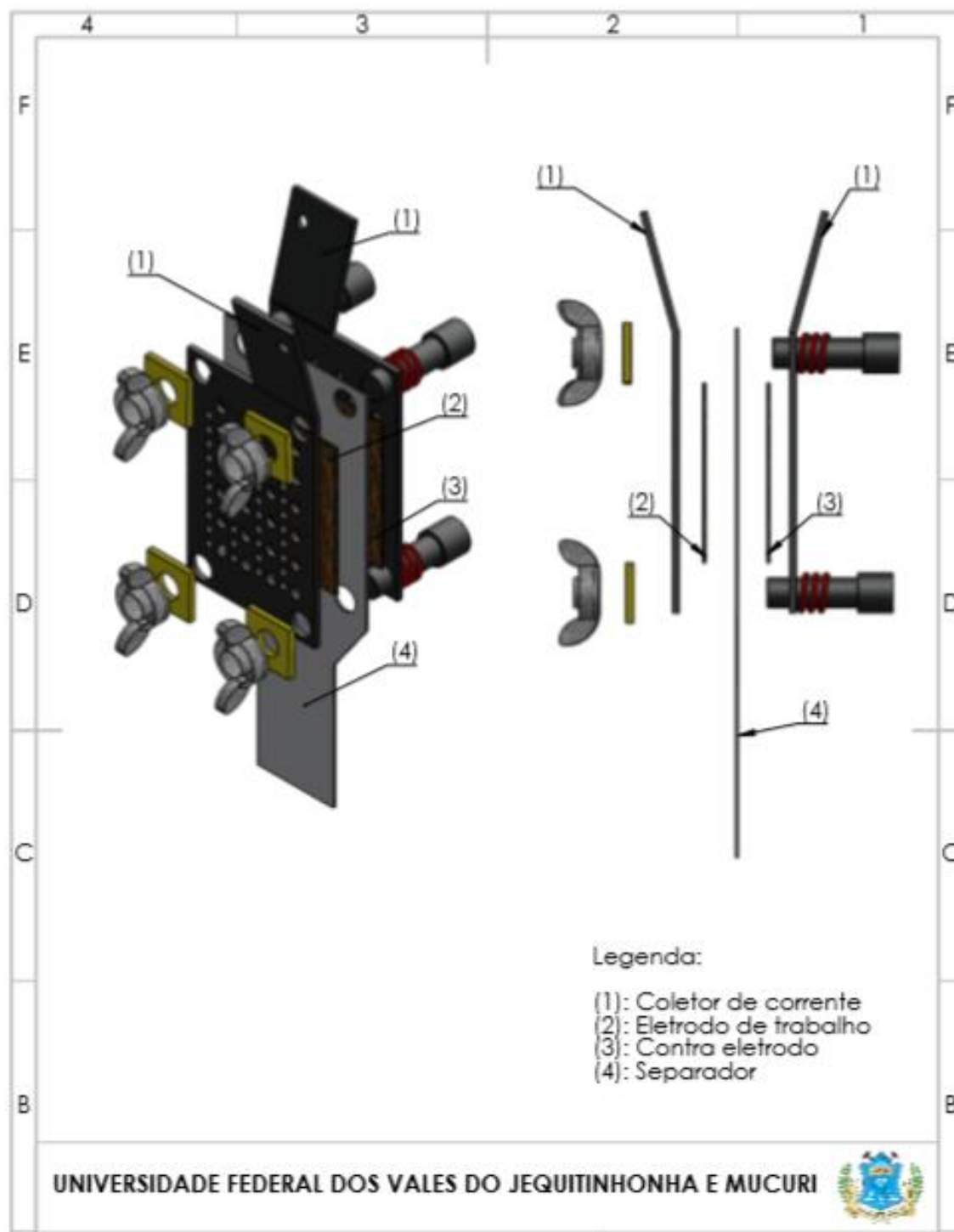
**Figura 4.2** – Tecido de carbono (A) antes, (B) após impregnação do material eletródico.



Uma tira recortada de papel de filtro qualitativo da Fitec ( $\varepsilon = 0,5$  mm;  $\varnothing = 20$   $\mu$ m; AG = 3 cm  $\times$  11 cm) umidecida por imersão no eletrólito, foi utilizada como separador e fonte de íons para evitar curto circuito entre o ET e CE na configuração de ‘*zero-gap*’. Adicionalmente, a tira de papel permite efetuar a conexão elétrica (contato iônico) com o eletrodo de referência (ER) externo de calomelano saturado (ECS) via imersão da extremidade da tira de papel num becker contendo o eletrólito. A ação capilar do eletrólito no interior das fibras da tira de papel permite que durante experimentos de longa duração, os eletrodos (ET e CE) estejam sempre ambientados com o eletrólito.

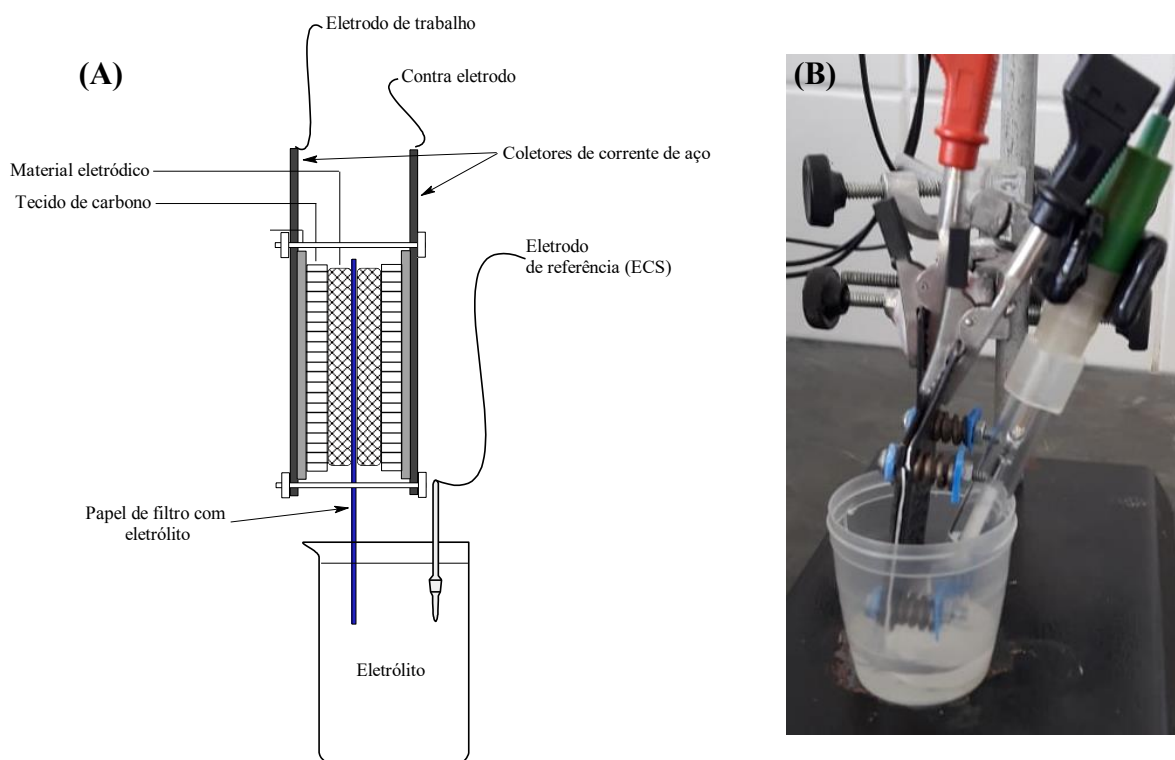
O conjunto TC/ET/papel/CE/TC foi prensado empregando-se placas de aço inoxidável AISI:316 munidas de parafusos contendo molas helicoidais e isoladas eletricamente afim de evitar curto circuito.

A Figura 4.3 apresenta o desenho técnico da célula ‘*zero-gap*’ utilizada neste trabalho.

**Figura 4.3** – Desenho técnico da célula ‘zero-gap’.

A Figura 4.4 apresenta o esquema da célula ‘zero-gap’ utilizada nos estudos eletroquímicos.

**Figura 4.4** – (A) Esquema da célula de ‘zero-gap’, (B) célula de trabalho montada contendo três eletrodos para uso nos ensaios eletroquímicos.



## 4.2 Estudos de caracterização do material composto $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]/[\text{CA}]$

### 4.2.1 Caracterização ‘ex situ’ superficial e estrutural do material composto

Os estudos de caracterização superficial dos materiais compostos foram efetuados empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde as imagens da superfície dos compostos foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN modelo VEGA3 LMH (República Tcheca). O registro das imagens foi feito empregando-se uma aceleração do feixe de elétrons de 30 keV. As amostras empregadas neste estudo foram metalizadas, na qual esta técnica consiste em recobrir as amostras com uma fina camada de ouro, a fim de prevenir o acúmulo de campos eletrostáticos na amostra analisada possibilitado obter um melhor contraste na imagem.

A composição real dos materiais compostos (porcentagens atômicas de C, Ni e Co) foi determinada empregando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS/EDX) utilizando um analisador EDX da Oxford Instruments acoplado ao

microscópio. A correção ZAF para o efeito da matriz foi realizada com o software fornecido pela Oxford Instruments (Reino Unido).

A caracterização estrutural dos materiais compósitos foi efetuada empregando-se a técnica de difração de raios X (DRX), onde o registro dos difratogramas (Intensidade do sinal (u.a.) vs. escala  $2\theta$ ) foi efetuado a partir da incidência da radiação monocromática  $\text{Cu(K}\alpha)$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  - 40 kV e 30 mA) sobre a amostra, com o auxílio de um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000 (Japão). A aquisição dos dados de DRX foi feita no intervalo do ângulo  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$ , a uma velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As amostras empregadas neste estudo foram as mesmas utilizadas nos estudos de MEV. Para análise dos resultados das amostras foi utilizado o software Crystallographica Search-Match (Versão 2.0).

#### **4.2.2 Caracterização ‘in situ’ do material compósito: ensaios eletroquímicos**

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando-se um Potenciosatato/Galvanostato da AUTOLB modelo PGSTAT 302N contendo modulo FRA32M, acoplado a um computador contendo o software NOVA 2.1.3.

##### **4.2.2.1 Voltametria cíclica**

Inicialmente, os materiais compósitos contendo carbono e o óxido misto a base de Ni e Co foram pré-ativados empregando-se a voltametria cíclica, mediante aplicação de 100 ciclos na velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , cobrindo-se o intervalo de potencial pseudocapacitivo ( $\Delta E \approx 1 \text{ V}$ ) até que um perfil voltamétrico estacionário fosse obtido com o referido eletrólito (NaOH 2,0 M). Posteriormente, foram registrados voltamogramas cíclicos em função da velocidade de varredura do potencial ( $\nu = 1$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ ) com a finalidade de se obter a capacitância integral específica (gravimétrica,  $\text{F g}^{-1}$ ) em função de  $\nu$ .

Os dados voltamétricos também foram utilizados para a determinação do Fator de Morfologia ( $\phi$ ) conforme metodologia proposta por Da Silva e colaboradores, (2001), visando avaliar o grau de contribuição das regiões de mais difícil acesso do material poroso (“*inner surface*”) sobre a capacitância gravimétrica.

#### *4.2.2.2 Curvas de carga/descarga em condição galvanostática*

Para os diferentes materiais eletródicos obtidos pelo método da impregnação, foram registrados 2000 ciclos de carga/descarga. A função quase triangular do tipo  $E$  vs.  $t$  foi obtida mediante a aplicação alternada de valores constantes e iguais da corrente positiva (carga) e negativa (descarga), tendo-se como potenciais limites os valores limiares anódico e catódico verificados previamente nos estudos de voltametria cíclica. Estes experimentos visaram a determinação da capacitância em função do tempo de descarga e a análise da estabilidade do material eletródico mediante análise da redução da capacitância em função do número de ciclos.

#### *4.2.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica*

Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude pico-a-pico da onda senoidal de 10 mV, foram realizados para valores do potencial d.c. localizados no domínio pseudocapacitivo. Os dados de EIS foram simulados empregando-se prioritariamente modelos de linhas de transmissão (LTs), tendo-se como modelo de LT o proposto por De Levie, visando avaliar o comportamento poroso dos materiais eletródicos, determinar a resistência do eletrólito no interior dos poros e a capacitância limite em baixas frequências.

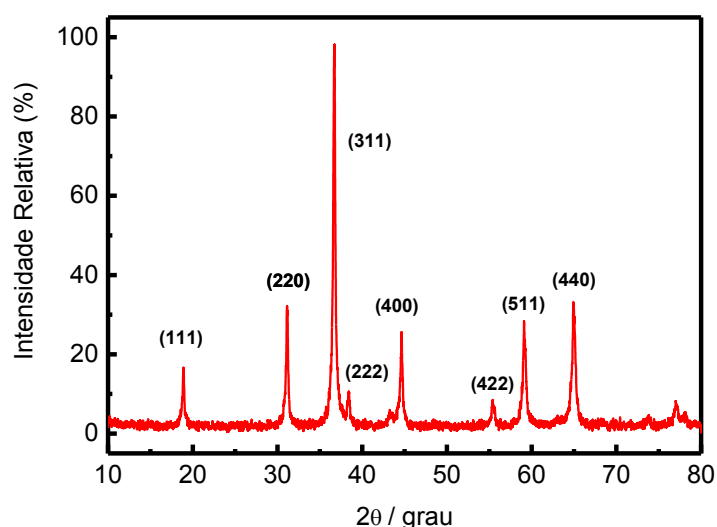


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização ‘ex situ’ superficial e estrutural do material compósito

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de raios X, obtido para a amostra em pó do óxido misto puro.

**Figura 5.1** – Difratograma de raios X obtido para o óxido misto puro.



Conforme mostra a Figura 5.1, o difratograma de raios X obtido para o óxido misto puro é caracterizados pela presença de picos de base estreita bem definidos, os quais são característicos de uma estrutura cristalográfica bem definida, revelando, portanto, que o óxido misto puro obtido possui um elevado grau de cristalinidade.

Os valores do ângulo  $2\theta$  referentes a cada pico presente no difratograma apresentado na Figura 5.3, de acordo com o banco de dados do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)” podem ser atribuídos ao  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  na forma de óxido de níquel cobalto (PDF# 20-0781 estrutura cúbica com  $a = b = c = 8,1100 \text{ \AA}$ ). De acordo com a literatura (CHATTERJEE *et al.*, 2020; LV *et al.*, 2020; CHANG *et al.*, 2019; XU; YANG; HU, 2018; FARIA *et al.*, 2017) a ocorrência de picos referentes aos planos hkl (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) podem ser atribuídos à formação da estrutura do tipo espinélio de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

O tamanho médio dos cristalitos ( $t_{hkl}$ ) foram determinados para diferentes planos hkl utilizando a equações de Scherrer:

$$t_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (18)$$

onde  $t_{hkl}$  (em nm) é o tamanho médio do cristalito na orientação hkl;  $K$  é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (esférica, tem-se  $k = 0,9$ ) (CULLITY 1956);  $\lambda$  é o comprimento de onda “monocromático” da radiação de raios-X emitida pelo alvo de cobre e que atinge a amostra ( $\lambda = 0,15406$  nm);  $\beta$  é a largura à meia-altura do pico (em rad) e  $\theta$  é o ângulo de incidência que permite o fenômeno da difração (ângulo de Bragg).

A Tabela 5.1 apresenta os valores calculados para o tamanho dos cristalitos para diferentes planos hkl, onde valor médio de  $t_{hkl} = 21,1$  nm foi obtido para o  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

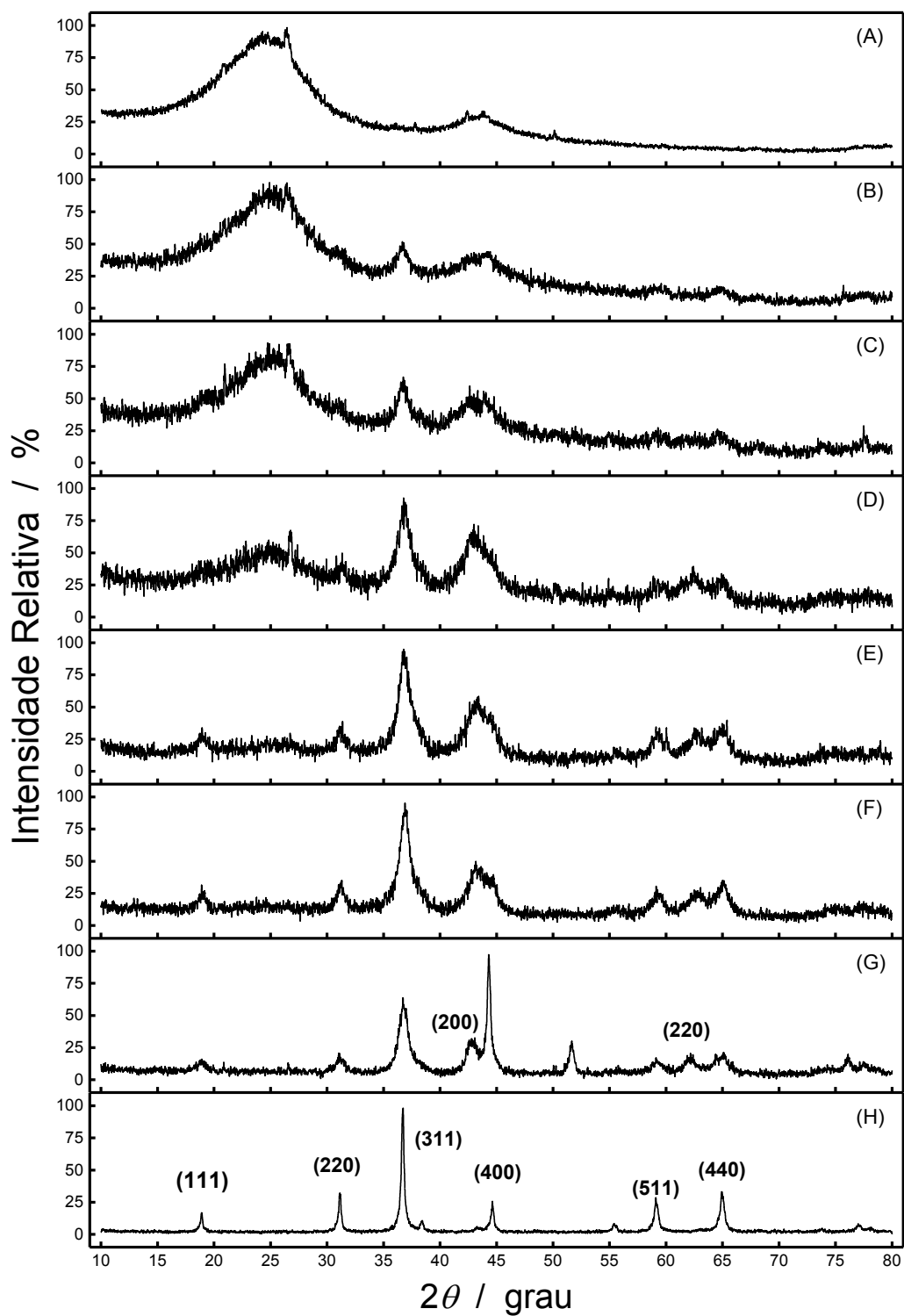
**Tabela 5.1** – Tamanho médio dos cristalitos obtido para o óxido metálico misto.

Amostra	Óxido	2 $\theta$ (grau)	Planos	$t_{hkl}$ (nm)
			hkl	
Óxido Misto Puro	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$	19	111	27
		31	220	25
		37	311	23
		39	222	18
		44	400	21
		55	422	21
		59	511	18
		65	440	17

A Figura 5.2 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os diferentes materiais eletródicos. Conforme apresentado na Figura 5.4-(A), o difratograma de raios X obtido para o carvão ativado tratado (CA-6M) é caracterizado pela presença de dois picos alargados, não cristalinos, localizados em  $2\theta = 25$  e  $2\theta = 40$ , os quais correspondem respectivamente aos planos (002) e (101) de carbonos grafiticos (JCPDS / PDF# 1-646). O difratograma da Figura 5.4-(A), apresenta poucas difrações, que é característico de materiais com baixa cristalinidade. Esse comportamento era esperado, uma vez que o carvão ativado é um material não cristalino.



**Figura 5.2** – Difrátogramas de raios X obtidos para os diferentes materiais eletródicos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ : (A) - CA-6M; (B)  $x = 0,025$ ; (C)  $x = 0,050$ ; (D)  $x = 0,125$ ; (E)  $x = 0,250$ ; (F)  $x = 0,375$ ; (G)  $x = 0,500$ ; (H)  $NiCo_2O_4$ .



Nos difratogramas correspondentes aos materiais compósitos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ , é possível observar que ao aumentar a proporção do óxido metálico misto ocorre o pronunciamento dos picos correspondentes ao perfil de difração da estrutura do  $NiCo_2O_4$  obtida para o óxido metálico misto.

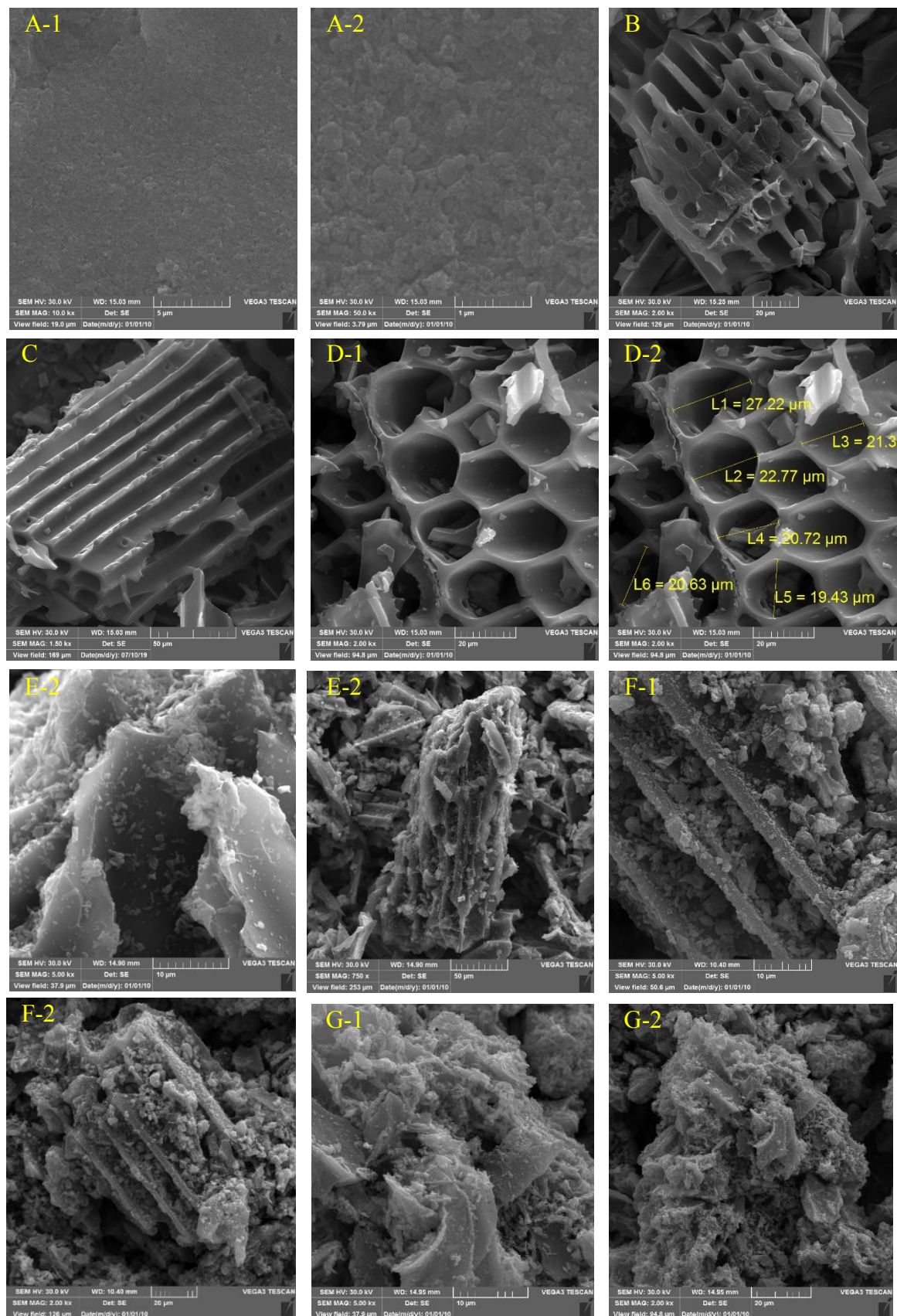
No entanto, no difratograma obtido para a condição  $x=0,50$  (Figura 5.2-G) é possível observar a ocorrência de picos próximos dos valores do ângulo  $2\theta = 43^\circ$ ,  $2\theta = 53^\circ$ , e  $2\theta = 62^\circ$ . De acordo com o banco de dados do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)” os picos localizados em  $2\theta = 43^\circ$  e  $2\theta = 62^\circ$  podem ser atribuídos planos (200) e (220) do óxido NiO (JCPDS / PDF# 47-1049), e o pico localizado próximo de  $2\theta = 53^\circ$  pode ser atribuído ao óxido  $Co_2O_3$  (JCPDS / PDF# 2-770).

A Figura 5.3 apresenta as micrografias obtidas para os diferentes materiais eletródicos.

O aspecto morfológico verificado no domínio micrométrico para o óxido metálico misto (Figura 5.3 - A), revela uma estrutura granular compacta composta de grãos com tamanho médio de 220 nm. Nas micrografias obtidas para o CAC (Figura 5.3 - B) e CA-6M (Figura 5.3 - C) é possível observar que o tratamento em  $HNO_3$  6,0 M não proporcionou modificações morfológicas significativas na superfície do carvão ativado.

A análise das micrografias obtidas para o material compósito  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$  com  $x = 0,050$  (Figura 5.3 - D), revela que o carvão ativado apresenta uma estrutura porosa, com distribuição uniforme de poros semelhante a uma colmeia com diâmetro médio de poro de  $23 \mu m$ . É possível observar que houve a formação de aglomerados de partículas sobre a superfície e no interior das colmeias do carvão ativado. Observa-se ainda, que ao aumentar a proporção do óxido metálico misto, houve um maior preenchimento das colmeias do carvão ativado, sendo que na micrografia obtida para o material compósito com  $x = 0,500$  (Figura 5.3 - G) é nítido o preenchimento quase total das colmeias do carvão ativado pelo óxido metálico misto.

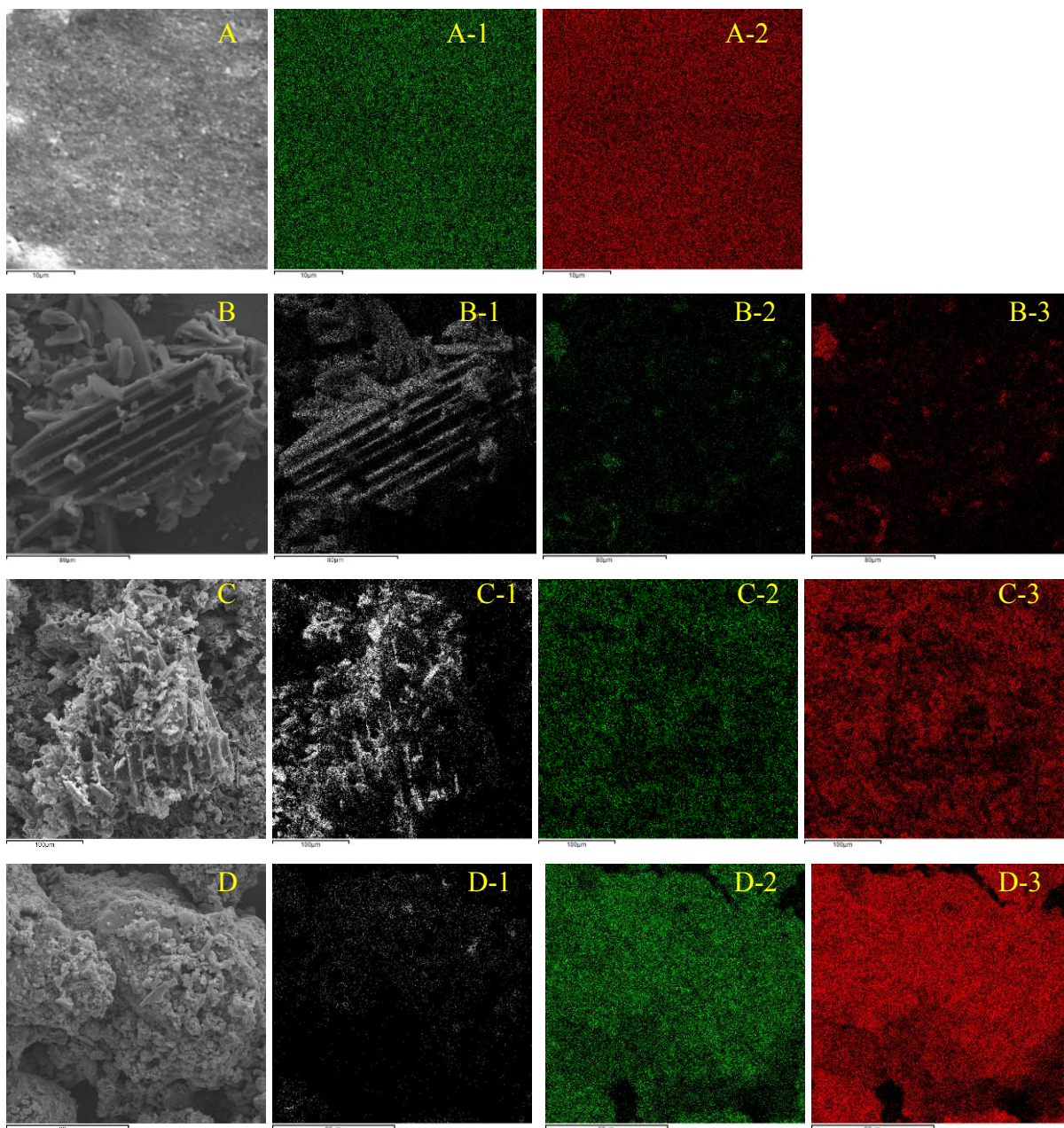
**Figura 5.3** – Micrografias obtidas para os diferentes materiais eletródicos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ : (A) - óxido metálico misto; (B) - carvão ativado comercial (CAC); (C) - carvão ativado tratado (CA-6M); (D)  $x = 0,050$ ; (E)  $x = 0,250$ ; (F)  $x = 0,375$ ; (G)  $x = 0,500$ .





A Figura 5.4 apresenta o mapeamento elementar EDX obtido para os diferentes materiais eletródicos.

**Figura 5.4** - Mapeamento EDX obtido os diferentes materiais eletródicos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ : (A) - óxido metálico misto, (A-1) - Ni e (A-2) - Co; (B)  $x = 0,050$ , (B-1)-C, (B-2) - Ni e (B-3)-Co; (C)  $x = 0,250$ ; (D)  $x = 0,500$ .



A análise da Figura 5.4-A nos permite verificar que houve uma distribuição uniforme de Ni (Figura 5.4-A1) e Co (Figura 5.4-A2) sobre a região analisada do óxido metálico misto puro, indicando que possivelmente houve a formação de uma estrutura

composta pelos metais Ni e Co. Observou-se que para maiores valores da proporção do óxido metálico misto nos materiais compósitos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ , houve também uma distribuição uniforme de Ni e Co sobre a superfície do carvão ativado, conforme apresentado na Figura 5.4-D.

A Tabela 5.2 apresenta a composição química dos diferentes materiais eletródicos obtida pela técnica de EDX expressa em porcentagem atômica (at. %). Em todos os casos, a composição refere-se aos valores médios obtidos em diferentes regiões das amostras.

**Tabela 5.2** – Composição química dos diferentes materiais eletródicos expressa em porcentagem atômica (at. %).

$[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$	At. %		
	C	Co	Ni
1	-	65	35
0,500	47	36	17
0,375	63	25	12
0,250	77	15	08
0,125	87	09	04
0,050	95	03	02
0,025	97	02	01
0	100	-	-

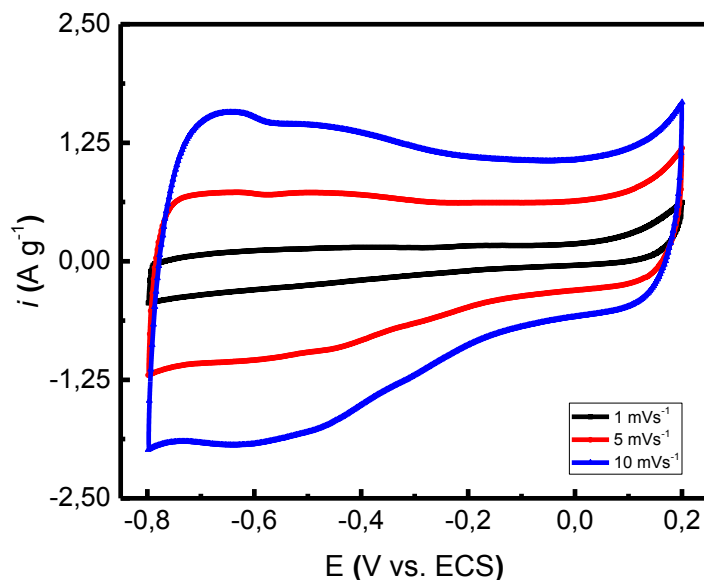
Os dados da Tabela 5.2 revelam que a composição real dos materiais eletródicos são bem próximas da composição nominal (teórica). Observa-se ainda que a adsorção dos metais Ni e Co sobre o carvão ativado obedeceu a proporção 1:2 (Ni:Co).

## 5.2 Análise das curvas voltamétricas e origem do comportamento capacitivo

As curvas voltamétricas obtidas para os diferentes materiais eletródicos, foram registradas em diferentes velocidades de varredura ( $v / \text{mV s}^{-1}$ ) no intervalo de 1 a 200  $\text{mV s}^{-1}$ , em uma janela de potencial  $\Delta E = 1 \text{ V}$ , em eletrólito aquoso NaOH 2,0 M, em célula eletroquímica na configuração 03 eletrodos.

A Figura 5.5 apresenta as curvas voltamétricas obtidas no intervalo capacitivo para o material eletródico carvão ativado (CA-6M) em baixas velocidades de varredura.

**Figura 5.5** – Voltamogramas cíclicos obtidos para o material eletrodico carvão ativado (CA-6M) em baixas velocidades de varredura. Condições: NaOH 2,0 M; T = 24 °C.



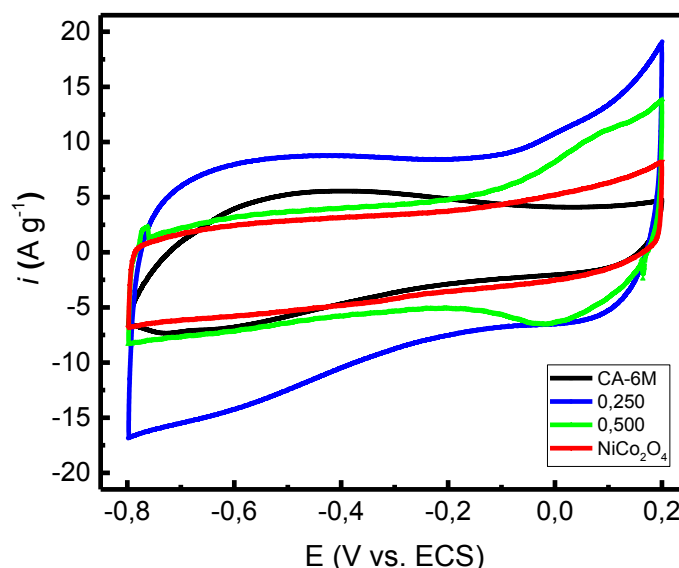
A análise da Figura 5.5 revela que o perfil voltamétrico exibido para o carvão ativado (CA-6M), em baixas velocidades de varredura, apresenta perfil retangular característico de um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica, com o pronunciamento de bandas redox em  $E \approx -0,6$  V/ECS, oriundas de reações redox reversíveis de grupos funcionais de superfície, possivelmente grupos oxigenados originados do tratamento em HNO<sub>3</sub> 6,0 M, sendo portanto a capacitância total verificada para o carvão ativado é composta de contribuições dos processos eletrostáticos e faradaicos.

A Figura 5.6 apresenta as curvas voltamétricas obtidas no intervalo pseudocapacitivo, representativas dos materiais compósitos estudados.

A análise da Figura 5.6 revela que os materiais eletrodicos estudados apresentaram perfis voltamétricos quase retangulares característicos de materiais possuidores de propriedades capacitivas (DA SILVA *et al.*, 2020; DUBAL *et al.*, 2015).

No perfil voltamétrico exibido para o óxido misto puro (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) não é possível observar o pronunciamento de bandas redox, indicando que possivelmente, o processo faradaico que ocorre no eletrodo se espalha por todo o ramo da curva voltamétrica, assemelhando-se ao comportamento voltamétrico comumente observado para eletrodos de RuO<sub>2</sub> (CONWAY, 1999).

**Figura 5.6** – Voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais compósitos estudados  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ . Condições:  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; NaOH 2,0 M;  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ .

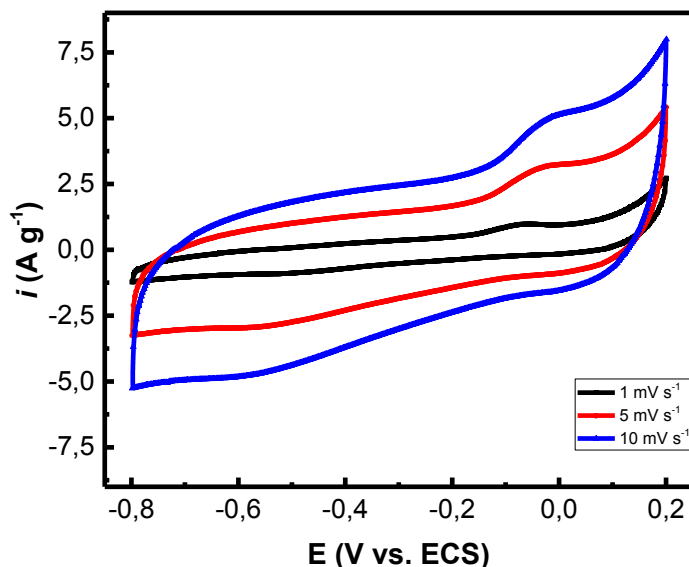


Verifica-se que o perfil voltamétrico exibido para o carvão ativado (CA-6M) em maiores velocidade de varredura, apresenta distorção do perfil retangular característico de um capacitor eletroquímico ideal de dupla camada elétrica, sendo que este comportamento está associado a perdas resistivas em dispositivos reais.

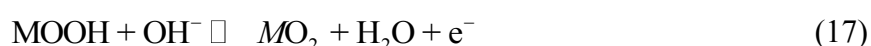
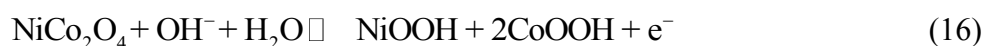
No perfil voltamétrico exibido para os materiais compósitos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$  é possível observar uma contribuição entre a capacitância eletroquímica de dupla camada elétrica, verificada para materiais de carbono, e a pseudocapacitância originada de reações faradaicas reversíveis, visto que há o pronunciamento de bandas redox em  $E \approx 0 \text{ V/ECS}$  referentes as transições redox reversíveis no estado sólido (TRRES).

A Figura 5.7 apresenta o perfil voltamétrico exibido para o material compósito  $x = 0,250$  em baixas velocidade de varredura, onde se observa que o pronunciamento das bandas redox é mais evidente em baixas velocidade de varredura, quando comparado com as curvas voltamétricas obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , apresentadas na Figura 5.6.

**Figura 5.7** – Voltamograma cíclico obtido para o material composto  $x = 0,250$  em baixas velocidades de varredura. Condições: NaOH 2,0 M; T = 24 °C.



De acordo com a literatura (LV *et al.*, 2020; YANG; PARK, 2018; XU; YANG; HU, 2018; DUBAL *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2012\_b), o mecanismo de armazenamento de carga na interface eletrodo/solução devido às TRRES em meio em alcalino, que envolve os cátions metálicos (Ni e Co), pode ser representado pelas seguintes reações redox do estado sólido:



onde M (= Co ou Ni) corresponde a um sítio ativo.

De acordo com a literatura o processo de carga/descarga devido a estes processos faradaicos ocorrem de forma rápida e reversível mediante mudança na valência do  $\text{Co}^{3+}$  para  $\text{Co}^{4+}$ , bem como do  $\text{M}^{2+}$  para  $\text{M}^{3+}$ . Do ponto de vista da voltametria cíclica, verifica-se que os potenciais redox referentes às transições  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  são tão próximos que os picos (bandas) nos voltamogramas aparecem sobrepostos em meio alcalino, conforme apresentado nas Figuras 5.6 e 5.7 (DUBAL *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2012\_b).

Os valores da capacitância integral específica ( $C_{\text{esp.}}$ ) para os diferentes materiais eletródicos foram determinados a partir dos estudos com a técnica de voltametria cíclica, mediante a determinação da carga anódica específica ( $q_a^* / \text{C g}^{-1}$ ), conforme apresenta a Equação (17) (DA SILVA *et al.*, 2020):



$$q_a^* = \frac{1}{m \cdot \nu} \int_{E_c}^{E_a} j \cdot dE \quad (19)$$

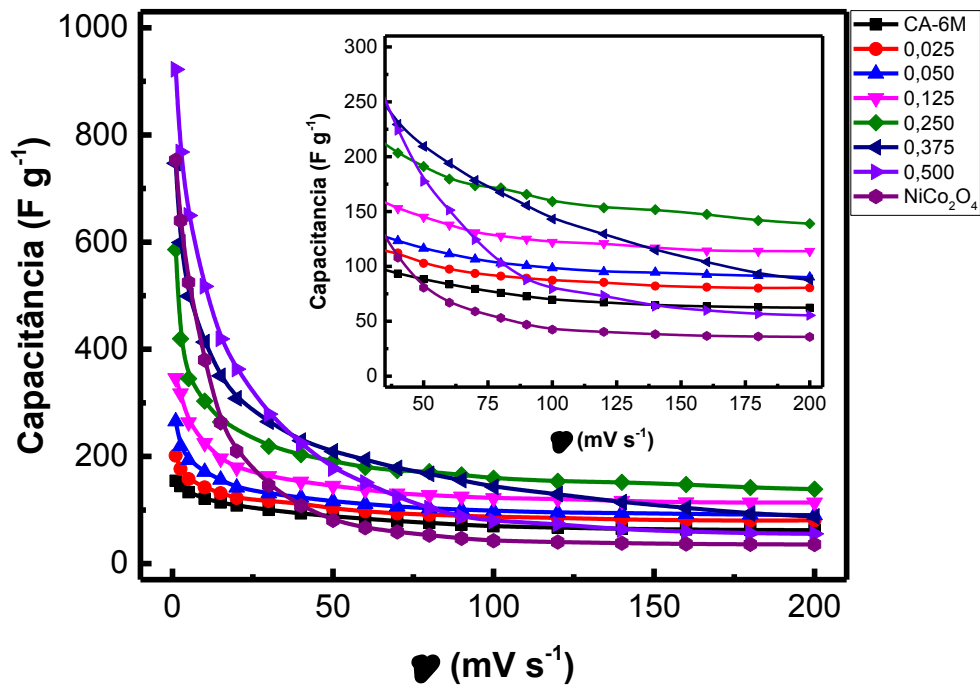
onde  $j$  (A) é a corrente voltamétrica (anódica); os limites de integração  $E_a$  e  $E_c$  são os potenciais de vértice anódico e catódico, respectivamente; os parâmetros  $m$  (g) e  $\nu$  ( $V s^{-1}$ ) correspondem à massa de material suportada sobre o tecido de carbono e à velocidade de varredura do potencial do eletrodo, respectivamente. Assim, a capacitância integral específica ( $C_{esp}$ ) foi determinada a partir dos valores de  $q_a^*$  conforme apresenta a Equação (20) (DA SILVA *et al.*, 2020):

$$C_{esp} = \frac{q_a^*}{\Delta E} \quad (20)$$

onde  $\Delta E = E_a - E_c$  corresponde ao intervalo potencial pseudocapacitivo.

A Figura 5.8 apresenta os valores de  $C_{esp}$  obtidos em função da velocidade de varredura  $\nu$  para os diferentes materiais eletródicos.

**Figura 5.8** – Dependência de  $C_{esp}$  com a velocidade de varredura ( $\nu$ ) obtida para os materiais compostos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ . Condições: NaOH 2,0 M; T = 24 °C.



Para o carvão ativado (CA-6M) obteve-se uma capacitância específica máxima de  $154 \text{ F g}^{-1}$  em baixas velocidades de varredura, estabilizando próximo de  $80 \text{ F g}^{-1}$  para maiores valores de  $\nu$ . Para o óxido metálico misto ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) obteve-se uma capacitância específica máxima de  $750 \text{ F g}^{-1}$  em baixas velocidades de varredura, estabilizando próximo de  $40 \text{ F g}^{-1}$  para maiores valores de  $\nu$ . Este resultado pode estar associado a uma elevada compactação das camadas de óxido depositadas sobre a superfície do tecido de carbono, que em altas velocidades de varredura proporciona pequena contribuição da área eletroquimicamente ativa exposta, disponível para as (TRRES), a qual quando normalizada pela massa de material depositado resulta em um baixo valor de  $C_{\text{esp}}$ .

Para os materiais compósitos  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$  é possível observar que a adição do óxido metálico misto na estrutura do carvão ativado contribuiu para o aumento da capacitância específica, uma vez que a incorporação do óxido metálico misto na estrutura do carvão ativado, possuidor de elevada área superficial específica, contribui para a acomodação das espécies eletroativas na superfície, as quais participam das reações redox faradaicas.

Em baixos valores de  $\nu$ , obteve-se um valor máximo de capacitância de  $920 \text{ F g}^{-1}$  para a condição  $x = 0,500$ , porém este eletrodo apresentou a menor retenção de capacitância em maiores valores de  $\nu$ , estabilizando em valores de capacitância específica próximos de  $60 \text{ F g}^{-1}$ , aproximando dos valores obtidos para o eletrodo ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ).

Em maiores valores de  $\nu$  o melhor resultado experimental foi obtido para a condição  $x = 0,250$ , sendo que para este eletrodo a capacitância específica obteve-se um valor máximo de  $586 \text{ F g}^{-1}$  estabilizando em valores próximos de  $170 \text{ F g}^{-1}$ .

No comportamento da capacitância específica apresentado para os materiais compósitos  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$  nas condições  $x = 0,375$  e  $x = 0,500$  é possível observar que para maiores valores de  $\nu$  a adição do óxido metálico misto contribuiu para menor retenção de capacitância comparado com os valores obtidos para a condição  $x = 0,250$ . Este comportamento pode estar associado ao fenômeno de disusão no estado sólido, e ao entupimento dos poros e canais do carvão ativado.

Conforme apresentado nas micrografias da Figura 5.1, temos que para maiores proporção do óxido metálico misto incorporado na estrutura do carvão ativado observa-se o preenchimento quase que total dos canais e poros do carvão ativado, ocasionando perda de área eletroquimicamente ativa, dificultando a penetração do eletrólito e consequentemente o

transporte de íons e transferência de carga, ocasionando assim, um aumento de perdas resistivas e consequentemente diminuição da capacitância específica em maiores valores de  $\nu$  (DUBAL *et al.*, 2015; FUTABA *et al.*, 2006; HU *et al.*, 2006; CHANG e HU, 2006; ZHOU, HIBINO e HONMA, 2005).

O melhor achado experimental para capacitância específica pela técnica de voltametria cíclica foi obtido para a condição  $x=0,250$ , uma vez que este eletrodo apresentou o maior valor de capacitância específica em elevadas velocidades de varredura, sendo este valor mais confiável para aplicação em dispositivo comercial.

O desempenho capacitivo eletroquímico apresentado por este eletrodo pode estar relacionado a preservação dos canais e alta área superficial específica do carvão ativado, permitindo fácil acesso do eletrólito, difusão de íons nos locais ativos internos, garantindo elevada área superficial eletroativa e a ocorrência de reações redox na superfície.

Contudo, verifica-se que a presença do óxido metálico misto contribui para o aumento da capacitância integral específica, confirmando a contribuição da capacitância eletroquímica de dupla camada elétrica comumente verificada em materiais de carbono com a pseudocapacitância oriunda das reações redox reversíveis do estado sólido.

### **5.3 Aplicação do método Da Silva e colaboradores (2001) para caracterização 'in situ' dos materiais eletródicos**

Visando avaliar o grau de contribuição das regiões de mais difícil acesso do material poroso sobre a capacitância gravimétrica, a metodologia proposta por Da Silva e colaboradores (2001), foi empregada no presente trabalho. Esta metodologia baseia-se na obtenção das capacitâncias diferencial total ( $C_T$ ), externa ( $C_E$ ), e interna ( $C_I$ ), e no “fator de morfologia” ( $\phi = C_I / C_T$ ) a partir da dependência linear da corrente pseudo-capacitiva  $j$ , com  $\nu$ , ( $j \propto \nu$ ), comumente observada para materiais possuidores de uma elevada rugosidade/porosidade (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001).

De acordo com Da Silva e colaboradores (2001) do ponto de vista eletrostático, a densidade de corrente capacitiva total (capacitiva + pseudo-capacitiva) que flui na interface eletrodo/solução durante a varredura cíclica do potencial do eletrodo ( $E$ ) pode ser representada pela seguinte Equação (21):

$$j_c = C_d \nu \left[ 1 - \exp \left( \frac{-\Delta E}{RC_d \nu} \right) \right] \quad (21)$$

onde  $j_c$  é a densidade de corrente capacitiva total,  $C_d$  é a capacitância diferencial da interface eletrodo/solução,  $\nu$  é a velocidade de varredura do potencial,  $R$  é a soma de todas as resistências ôhmicas presentes no sistema (ex: solução, camada de óxido e poros) e  $\Delta E = (E(t) - E^*)$  sendo  $E^*$  o potencial no início da varredura ( $t = 0$  e  $j_c = 0$ ). Uma análise da Equação (19) revela que  $j_c$  é função dos seguintes parâmetros: (1) da velocidade de varredura,  $\nu$  (condição experimental) e (2) de  $R$  e  $C$  (parâmetros intrínsecos ao sistema).

A partir da Equação (19), verifica-se que para um dado valor de  $\nu$  quando  $E(t) \square E^*$ , implica em  $\left[ \left( \frac{\Delta E}{RC_d \nu} \right) \square 1 \right]$ , e a seguinte relação linear é obtida:

$$j_c = C_d \nu \quad (22)$$

Do ponto de vista experimental, a condição  $E(t) \square E^*$  necessária para que a Equação (22) seja aplicada, é obtida utilizando-se valores estacionários de  $j_c$  referentes a um valor de  $E$  localizado próximo ao potencial de retorno  $E_\lambda$  (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001).

Portanto, a partir da variação experimental de  $j_c(E)$  com  $\nu$  é possível efetuar o cálculo da capacitância interfacial  $C_d$  em  $E \cong E_\lambda$  conforme a seguinte definição:

$$C_d = \left( \frac{\partial j_c}{\partial \nu} \right)_E \quad (23)$$

Comumente, verifica-se que para o caso envolvendo eletrodos rugosos/porosos, o comportamento de  $j$  em função de  $\nu$  apresenta dois segmentos lineares observados no perfil  $j$  vs.  $\nu$ , os quais estão correlacionados com a natureza geométrica dos materiais, onde mudanças no coeficiente angular destas curvas são atribuídas a exclusão das áreas superficiais de mais difícil acesso do material (superfície interna) em decorrência da elevação dos valores de  $\nu$  (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001).

De acordo com Da Silva e colaboradores (2001) a corrente capacitiva total ( $j_T$ ), para materiais eletródicos que apresentam morfologia rugosa/porosa, é dada pelo somatório das correntes capacitivas parciais que fluem através das diferentes regiões que constituem a interface eletrodo/solução, ou seja, das correntes correspondente ao carregamento das regiões

internas (regiões de difícil acesso – “*inner surface*”) ( $j_I$ ), e externas (regiões de fácil acesso – “*outer surface*”) ( $j_E$ ), do material:

$$j_T = j_I + j_E \quad (24)$$

A partir da diferenciação apresentada na Equação (23) e mediante uso da definição apresentada pela Equação (24) obtém-se a seguinte relação das capacitâncias interfaciais (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001):

$$C_T = C_I + C_E \quad (25)$$

onde  $C_T$ ,  $C_I$  e  $C_E$  são as capacitâncias diferencial total, interna e externa, respectivamente.

Uma análise da Equação (25) revela que, contrariamente ao comportamento exibido por um capacitor clássico de placas planas paralelas, onde somente um valor de capacitância é observado, o comportamento voltamétrico exibido por eletrodos rugosos/porosos indica que o carregamento da interface eletrodo/solução durante a polarização pode ser constituído por dois valores de capacitância, ou seja, dois capacitores associados em paralelo.

De acordo com Da Silva e colaboradores (2001), devido ao processo de carregamento iônico interfacial tem-se que em baixos valores de  $\nu$  a corrente flui através de todas as regiões da superfície, permitindo assim o cálculo de  $C_T = (C_I + C_E)$ . Já para maiores valores de  $\nu$ , devido a corrente elétrica fluir preferencialmente pelo caminho mais fácil (superfície externa), tem-se que  $C_I \rightarrow 0$ , e portanto,  $C_T = C_E$ , excluindo a contribuição das regiões superficiais de mais difícil acesso (superfície interna) à resposta eletroquímica da interface rugosa/porosa.

Tendo em vista o conceito de “porosidade eletroquímica” proposto por Trasatti e colaboradores (DE PAULI; TRASATTI, 1995; SPINOLO; ARDIZONE; TRASATTI, 1997), Da Silva e colaboradores (2001) definiram o “Fator de Morfologia” ( $\varphi$ ) como sendo um parâmetro intensivo capaz de descrever a contribuição das regiões de mais difícil acesso da superfície rugosa/porosa para a resposta voltamétrica do sistema eletródico:

$$\varphi = \frac{C_I}{C_T} \quad (26)$$

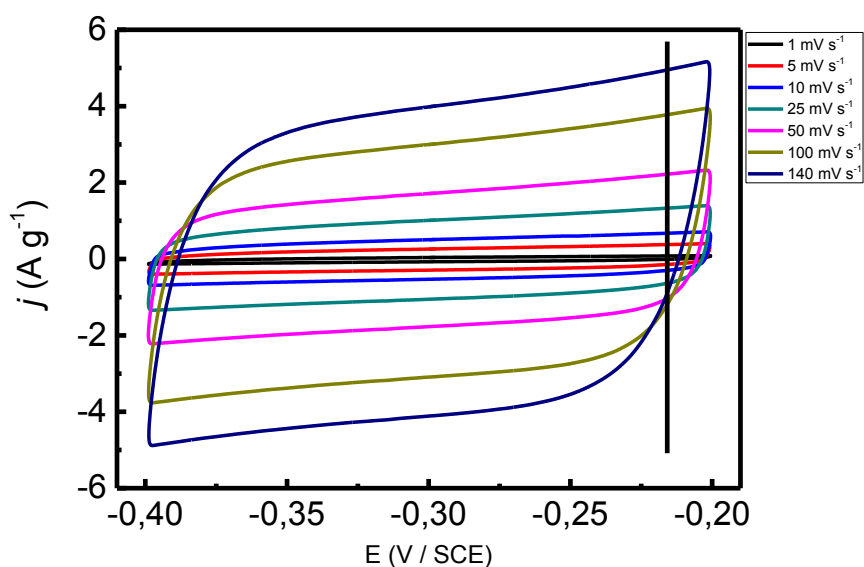
O Fator de Morfologia ( $\varphi$ ) é um importante parâmetro para a caracterização “*in situ*” de eletrodos rugosos/porosos. Isto deve-se ao fato que vários valores de  $\varphi$  podem estar associados a uma mesmo valor de  $C_T = (C_I + C_E)$  devido às diferentes possibilidades de

distribuição superficial das irregularidades morfológicas dos eletrodos. No entanto, para uma dada combinação do par  $C_T$  e  $\varphi$  é muito pouco provável que se obtenha os mesmos valores para estes parâmetros para dois ou mais eletrodos distintos. Assim, pode-se inferir que eletrodos distintos só possuirão a mesma “identidade eletroquímica” (“*electrochemical fingerprint*”) caso os respectivos valores do par  $C_T$  e  $\varphi$  sejam os mesmos para os diferentes eletrodos (DA SILVA *et al.*, 2004; FERNANDES *et al.*, 2006; RUFINO *et al.*, 2010).

Conforme recomendado por Da Silva e colaboradores (2004), a obtenção dos voltamogramas pseudocapacitivos visando a determinação das capacitâncias diferencial total e externa devem ser obtidos para um curto intervalo de potencial (ex:  $\Delta E = 200$  mV) de modo a maximizar a influência da velocidade de varredura sobre a corrente pseudocapacitiva obtida para eletrodos rugosos/porosos. No presente estudo, os voltamogramas pseudocapacitivos foram obtidos em diferentes velocidades de varredura para o intervalo de potencial  $\Delta E = -0,40$  a  $-0,20$  V/ECS.

A Figura 5.9 apresenta as curvas voltamétricas obtidas para o material composto  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,025$ , onde a linha vertical representa a localização do potencial utilizado para obtenção dos valores da corrente pseudocapacitiva.

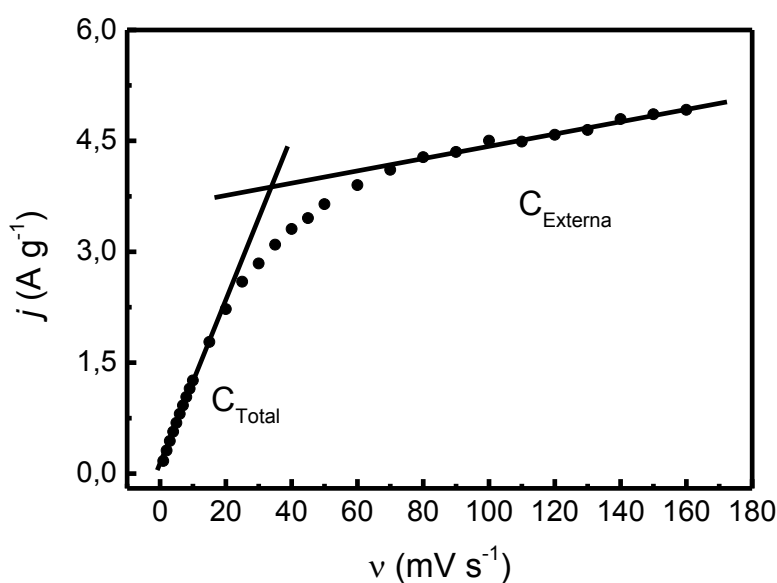
**Figura 5.9** – Curvas voltamétricas obtidas para o material composto  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,025$ . Condições: NaOH 2,0 M; T = 24 °C.



A Figura 5.10 apresenta o comportamento representativo da dependência da corrente pseudocapacitiva mensurada em  $E = -0,21 \text{ V/SCE}$  com a velocidade de varredura ( $v$ ) obtida para os diferentes materiais eletródicos.

**Figura 5.10** – Dependência da corrente capacitiva  $j_c$  com a velocidade de varredura  $v$ .

Condições:  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$   $x = 0,025$ ; NaOH 2,0 M;  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Os valores de  $C_T$  e  $C_E$ , foram obtidos a partir das inclinações (coeficientes angulares), conforme apresentado no gráfico  $j_c$  vs.  $v$  (Figura 5.10), observadas nos domínios de baixa e alta velocidade de varredura, respectivamente. Por sua vez, o valor de  $C_I$  foi obtido a partir da relação  $C_I = C_T - C_E$ .

Os valores dos parâmetros superficiais extensivos ( $C_T$ ,  $C_E$  e  $C_I$ ) e intensivo ( $\phi$ ) obtidos para os diferentes materiais eletródicos estão apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** – Parâmetros superficiais extensivos ( $C_T$ ,  $C_E$  e  $C_I$ ) e intensivo ( $\varphi$ ) obtidos para os diferentes materiais eletródicos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ .

$[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$	$C_T$	$C_E$	$C_I$	$\varphi$
	(F g <sup>-1</sup> )	(F g <sup>-1</sup> )	(F g <sup>-1</sup> )	
<b>CA-6M</b>	101	4	97	0,96
<b>0,025</b>	122	9	113	0,93
<b>0,050</b>	141	14	127	0,90
<b>0,125</b>	153	21	132	0,86
<b>0,250</b>	178	47	131	0,74
<b>0,375</b>	133	46	87	0,65
<b>0,500</b>	112	44	68	0,61
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	42	20	22	0,52

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.3, é possível observar que o carvão ativado (CA-6M) apresentou elevado valor de fator de morfologia ( $\varphi = 0,96$ ) indicando que a maior parte da área superficial eletroquimicamente ativa está localizada nas regiões de mais difícil acesso dos materiais (“*inner surface*”), portanto a maior contribuição para a capacitância exibida advém da capacitância do interior dos poros. Estes resultados eram esperados, pois conforme Figura 5.1, as micrografias do carvão ativado, revelaram uma estrutura altamente porosa a qual contribui predominantemente para a capacitância interna dos materiais de carbono.

Para o óxido misto puro ( $NiCo_2O_4$ ) verifica-se que o mesmo apresentou o menor valor de  $\varphi$  ( $\varphi = 0,52$ ), evidenciando uma estrutura mais compacta do material quando comparado com os demais materiais eletródicos.

Para os materiais compósitos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ , observou-se que a adição do óxido metálico misto sobre a estrutura do carvão ativado contribui para maiores valores da capacitância externa e conseqüentemente, uma diminuição dos valores de  $\varphi$ .

Verifica-se que o maior valor de capacitância exibido para o parâmetro  $C_T$  foi obtido para o material compósito  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,250$  ( $C_T = 178$  F g<sup>-1</sup>), sendo este resultado condizente com o valor obtido para a capacitância integral específica dos estudos voltamétrico em elevadas velocidade de varredura.

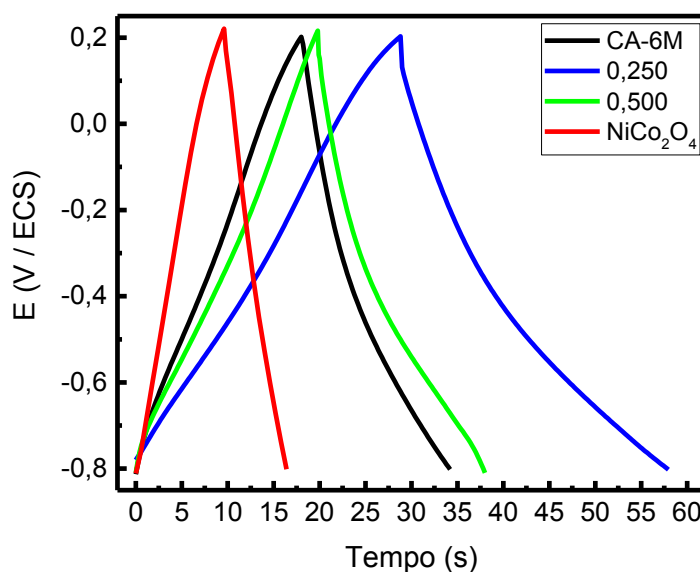


#### 5.4 Análise de carga/descarga em condição galvanostática

Visando avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais compósitos no armazenamento de energia, estudos com a técnica de carga e descarga em condição galvanostática foi empregada no presente trabalho. As curvas de carga e descarga obtidas para os diferentes materiais eletródicos, foram registradas no intervalo pseudocapacitivo obtido dos estudos voltamétricos, em uma janela de potencial  $\Delta E = 1$  V, em eletrólito aquoso NaOH 2,0 M, em célula eletroquímica na configuração 03 eletrodos.

A Figura 5.11 apresenta as curvas de carga e descarga galvanostática representativa dos diferentes materiais eletródicos estudados.

**Figura 5.11** – Curvas de carga-descarga galvanostática obtidas para os diferentes materiais eletródicos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ . Condições:  $j = 5 \text{ A g}^{-1}$ ; NaOH 2,0 M;  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ .



A análise da Figura 5.11 nos permite verificar que os materiais eletródicos estudados apresentam comportamento do tipo capacitor, uma vez que as curvas de carga e descarga apresentaram perfil triangular característico de materiais eletródicos possuidores de propriedades capacitivas, com pronunciamento de pequena queda ôhmica, que por sinal indica excelente reversibilidade eletroquímica dos materiais estudados (DA SILVA *et al.*, 2020; DUBAL *et al.*, 2015).

É possível observar que as curvas de descarga obtidas para os compósitos apresentam dois seguimentos quase-lineares, evidenciando uma certa discrepância em relação ao comportamento ideal esperado para dispositivos capacitores.

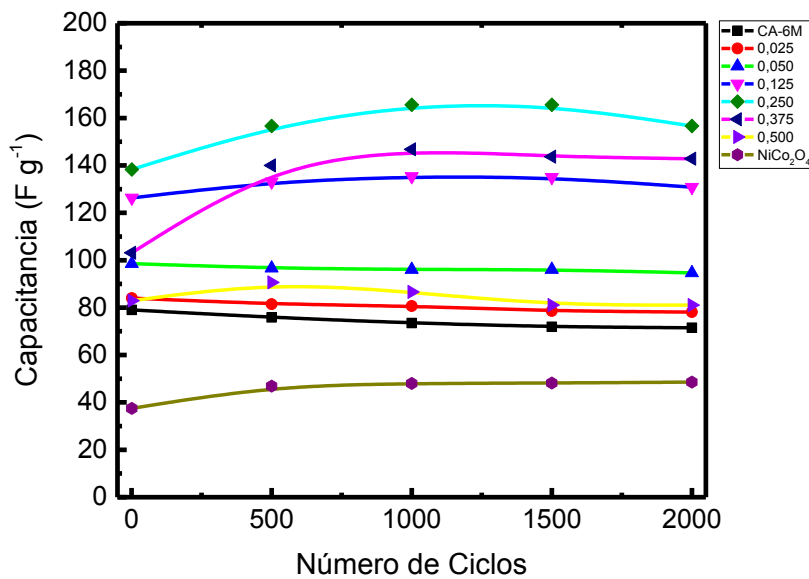
A capacitância específica dos ensaios eletroquímicos empregando-se a técnica de carga e descarga em condição galvanostática, foi determinada mediante uso da Equação (27) (DA SILVA *et al.*, 2020):

$$C_{\text{esp.-cd}} = \frac{-i}{m \left( \frac{dV}{dt} \right)} \quad (27)$$

onde  $C_{\text{esp.-cd}}$  é a capacitância específica ( $\text{F g}^{-1}$ ),  $i$  é a corrente negativa (catódica) de descarga (A),  $m$  é a massa do material eletródico, e  $\left( \frac{dV}{dt} \right)$  é a derivada negativa da parte linear da curva de descarga.

A Figura 5.12 apresenta os valores da  $C_{\text{esp.-cd}}$  obtidos em função do número de ciclos para os diferentes materiais eletródicos obtidos para uma densidade de corrente ( $j$ )  $j = 5 \text{ A g}^{-1}$ .

**Figura 5.12** – Dependência de  $C_{\text{esp.-cd}}$  com o número de ciclo obtidas para os diferentes materiais eletródicos  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$ . Condições: Condições:  $j = 5 \text{ A g}^{-1}$ ; NaOH 2,0 M;  $T = 24^\circ\text{C}$ .



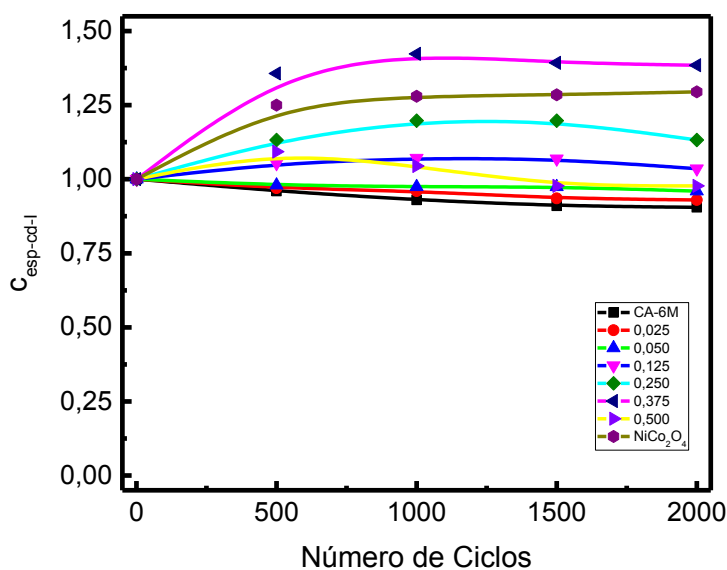
A análise da Figura 5.12 revela que, para o carvão ativado (CA-6M) apresentou capacitancia específica máxima de  $80 \text{ F g}^{-1}$ . Para o óxido metálico misto ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) obteve-se uma capacitancia específica inicial de  $40 \text{ F g}^{-1}$ .

É possível observar que adição do óxido metálico misto sobre a estrutura do carvão ativado contribui para maiores valores da capacitância específica  $C_{\text{esp.-cd}}$ , sendo evidente a ocorrência de um processo de ativação do eletrodo a medida que se aumenta a proporção do óxido metálico misto na estrutura do carvão ativado. Observa-se que o maior valor de  $C_{\text{esp.-cd}}$  inicial foi obtido para o material compósito  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)} [\text{CA}]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,250$  ( $C_{\text{esp.-cd}} = 140 \text{ F g}^{-1}$ ).

Em todos os casos, observa-se que os resultados obtidos para a capacitância específica estão de acordo com os valores obtidos pela técnica de voltametria cíclica em elevadas velocidades de varredura e com os valores de capacitância total obtidos pelo método de Da Silva e colaboradores (2001).

A Figura 5.13 apresenta os valores da capacitância específica normalizadas pela capacitância do 1º ciclo.

**Figura 5.13** – Dependência de  $C_{\text{esp.-cd}}$  normalizada com o número de ciclo obtidas para os diferentes materiais eletródicos  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)} [\text{CA}]_{(1-x)}$ . Condições: Condições:  $j = 5 \text{ A g}^{-1}$ ; NaOH 2,0 M;  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ .



A partir da análise da Figura 5.13, é possível observar que após o processo de ativação dos eletrodos, em todos os casos observou-se que houve uma boa retenção da capacitância para os testes de estabilidade com 2000 ciclos

De acordo com a literatura (DUBAL *et al.*, 2015; TRASATTI, 1991; TRASATTI, 1980), um dos principais fatores que determinam o desempenho eletroquímico de materiais eletródicos é sua estrutura cristalina, sendo importante para a utilização de locais ativos, condutividade eletrônica, taxa de difusão de íons e estabilidade estrutural do material eletródico durante os ciclos de carga e descarga, afetando diretamente a reversibilidade eletroquímica dos pares redox.

Portanto, o processo de ativação do eletrodo durante os testes de carga e descarga podem estar associados ao processo de hidratação das camadas de óxido, permitindo o acesso do eletrólito e promovendo a ocorrência de reações faradaicas nas camadas de óxido presentes no interior dos canais e poros de mais difícil acesso do material eletródico.

A energia específica ( $E_{\text{esp.}}$  / W h kg<sup>-1</sup>) acumulada no supercapacitor, potência específica ( $P_{\text{esp.}}$  / W kg<sup>-1</sup>) e eficiência Coulômbica ( $\eta$ ) foram obtidas mediante utilização das Equações (26), (27) e (28) respectivamente (DUBAL *et al.*, 2015):

$$E_{\text{esp.}} = \frac{C_{\text{esp.}} (\Delta V)^2}{2} \times \frac{10^3}{3600} \quad (28)$$

$$P_{\text{esp.}} = \frac{E_{\text{esp.}}}{\Delta t} \quad (29)$$

$$\eta = \frac{C_{\text{esp-d}}}{C_{\text{esp-c}}} = \frac{t_d}{t_c} \quad (30)$$

onde,  $\Delta V$  (V) é a janela de potencial capacitivo,  $\Delta t$  (h) e  $t_d$  (s) é o tempo da descarga total do capacitor,  $t_c$  (s) é o tempo da carga total do capacitor.

É oportuno mencionar que embora a determinação das figuras de mérito  $E_{\text{esp.}}$  e  $P_{\text{esp.}}$  seja possível tanto por estudos voltamétricos quanto por estudos potenciodinâmicos, o método da carga/descarga é o mais recomendado para a determinação da energia e potência específicas (WEINGARTH *et al.*, 2013).

A Tabela 5.4 apresenta os valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulômbica obtidos dos estudos de carga e descarga galvanostática, considerando os valores de capacitância após o processo de ativação dos eletrodos.

**Tabela 5.4** – Valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulômbica obtidos os diferentes materiais eletródicos.

$[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$	$C_{\text{esp-cd}}$	$E_{\text{esp.}}$	$P_{\text{esp.}}$	$\eta$
	(F g <sup>-1</sup> )	(W h kg <sup>-1</sup> )	(W kg <sup>-1</sup> )	(%)
<b>CA-6M</b>	79	11	2438	89
<b>0,025</b>	84	12	2471	91
<b>0,050</b>	99	14	2464	91
<b>0,125</b>	135	19	2506	92
<b>0,250</b>	166	23	2587	92
<b>0,375</b>	147	20	2531	95
<b>0,500</b>	91	13	2518	92
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	49	7	2529	97

A análise dos dados da Tabela 5.4 nos permite verificar que em todos os casos, a adição do óxido metálico misto na estrutura do carvão ativado contribui para o aumento da energia específica. Os melhores achados experimentais para os dados de  $E_{\text{esp.}}$  e  $P_{\text{esp.}}$  foram obtidos para o material compósito  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,250$ , com valores de 23 W h kg<sup>-1</sup> e 2587 W kg<sup>-1</sup> respectivamente.

Dubal e colaboradores (2015) estudaram uma célula assimétrica com o NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como eletrodo positivo e carvão ativado (AC) como eletrodo negativo (ex: AC//NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), a qual apresentou energia e potência específicas de 17,72 W h kg<sup>-1</sup> e 25,42 kW kg<sup>-1</sup>, respectivamente, a uma densidade de corrente de 30 A g<sup>-1</sup> (DUBAL *et al.*, 2015).

Hu e colaboradores (2013) estudaram uma célula assimétrica com oxi-hidróxido de Ni-Co como eletrodo positivo e carvão ativado como eletrodo negativo (ex: AC//NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a qual apresentou energia e potência específicas de 17,8 W h kg<sup>-1</sup> e 1,8 kW kg<sup>-1</sup>, respectivamente, em eletrólito aquoso KOH. Os autores melhoraram o desempenho eletroquímico do dispositivo, incorporando óxido de grafeno reduzido (RGO) ao NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ex: AC//NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-RGO), o qual apresentou energia e potência específicas de 12 W h kg<sup>-1</sup> e 42 kW kg<sup>-1</sup>, respectivamente (HU *et al.*, 2013).

Wang e colaboradores (2012) estudaram uma célula assimétrica com o NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-grafeno como eletrodo positivo e carvão ativado (AC) como eletrodo negativo (ex: AC//NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-grafeno) a qual apresentou energia específica de 19,5 W h kg<sup>-1</sup> em janela de podetencial operacional de 1,4 V (WANG *et al.*, 2012).

Ding e colaboradores (2013) estudaram uma célula assimétrica com o  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  como eletrodo positivo e carvão ativado (AC) como eletrodo negativo (ex: AC// $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ), a qual apresentou capacitância específica de  $351 \text{ F g}^{-1}$  a uma densidade de corrente de  $1 \text{ A g}^{-1}$  e energia e potência específicas de  $6,8 \text{ W h kg}^{-1}$  e  $2805 \text{ W kg}^{-1}$ , respectivamente, a uma densidade de corrente de  $8 \text{ A g}^{-1}$  (DING *et al.*, 2013)

Sendo assim, é possível observar que resultados satisfatórios de  $E_{\text{esp.}}$  e  $P_{\text{esp.}}$  foram obtidos no presente trabalho. O resultado de eficiência coulômbica obtido para o óxido metálico misto  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  de  $\eta = 97\%$  comprovam a elevada reversibilidade eletroquímica dos pares redox do material eletródico e o resultado obtido para os materiais compósitos  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,250$  de  $\eta = 92\%$  corroboram para aplicabilidade do dispositivo capacitor estudado.

### 5.5 Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica

Com o intuito de avaliar o comportamento poroso dos materiais eletródicos, foi aplicado no presente trabalho o modelo de linha de transmissão de canal único de De Levie, que representa a impedância de um poro cilíndrico de parede altamente condutora (equipotencial) e cuja base é inativa eletroquimicamente (DE LEVI, 1963).

O modelo de impedância de De Levie ( $Z_{\text{PDL}}$ ) foi reformulado por Gassa e colaboradores (1990) em um formato mais simples do ponto de vista matemático, onde os parâmetros de poros foram incluídos visando sua implementação em software para a rotina de ajuste/simulação usando o método dos mínimos quadrados complexos não lineares (CNLS). Nesta forma simplificada, o modelo de De Levie pode ser descrito pela seguinte equação (TELES *et al.*, 2018; GASSA *et al.*, 1990):

$$Z_{\text{PDL}} = R_s + Z_p = R_s + \left( \frac{R_{\Omega,p}}{\Lambda^{1/2}} \right) \coth(\Lambda^{1/2}) \quad (31)$$

$$\text{onde, } R_{\Omega,p} = \frac{\rho l}{n\pi r^2}, \quad \Lambda = \frac{1}{aR_{tc}} + \frac{Y_0}{a}(j\omega)^\phi \text{ e } a = \frac{r}{2\rho l^2}.$$

Os parâmetros  $r$  e  $l$  são o raio e o comprimento do poro, respectivamente,  $\rho$  é a resistividade específica do eletrólito,  $R_p$  é a resistência do eletrólito dentro do poro,  $R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga na interface ‘parede do poro’/eletrólito,  $np$  é o número de poros cilíndricos idênticos, e  $R_s$  é a resistência ôhmica não compensada do eletrólito localizado fora da boca do poro (TELES *et al.*, 2018; GASSA *et al.*, 1990).

No caso de eletrodos idealmente polarizáveis, como é o caso dos supercapacitores ideais, temos que  $R_{ct} \rightarrow \infty$  e  $\Lambda = (Y_0/a)(j\omega)^n$  (e.g., interface bloqueada). O parâmetro  $Y_0$  é obtido do elemento de fase constante (EFC) representando a capacitância do poro ( $n \approx 1$ ), cuja impedância é dada pela Equação (32) (TELES *et al.*, 2018; LASIA, 2014):

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\phi} \quad (32)$$

Devido a grande maioria dos softwares comerciais destinados aos estudos da EIS ao invés de disponibilizar a função descrita pela Equação (29), fornecer o elemento denominado *finite space Warburg* (FSW) (ou elemento T), cuja impedância é dada pela Equação (33):

$$Z_{FSW} = \left( \frac{1}{Y_0(j\omega)^{1/2}} \right) \coth(B(j\omega)^{1/2}) \quad (33)$$

No entanto, é importante ressaltar que a função  $Z_{FSW}$  não está de forma alguma relacionada ao comportamento poroso do eletrodo. Ao contrário, a impedância  $Z_{FSW}$  representa o transporte de massa difusional em barreira finita na condição refletiva. Entretanto, apesar da disparidade teórica entre as funções  $Z_{PDL}$  e  $Z_{FSW}$ , ocorre que a partir da identidade matemática destas funções obtém-se as seguintes relações:

$$R_p = \frac{B}{Y_0} \quad \text{e} \quad \Lambda = B^2 j\omega \quad (34)$$

Portanto, a Equação (29) pode ser reescrita em termos dos parâmetros do elemento  $Z_{FSW}$  resultando na Equação (35):

$$Z_{PDL} = R_s + \left( \frac{R_p}{B(j\omega)^{1/2}} \right) \coth(B(j\omega)^{1/2}) \quad (35)$$

onde  $B = (2\rho l^2 C_{dce} / r)^{1/2}$

Dessa forma, a ausência da função  $Z_{PDL}$  descrita pela Equação (31) no software para a análise de impedância não exclui a avaliação dos parâmetros intrínsecos ao modelo de De Levie ( $R_s$ ,  $R_p$ ,  $B$ , e  $C_{dl}$ ) quando o sistema é bem comportado ( $n \cong 1/2$ ). Ao contrário, nos casos em que o sistema se desvia do comportamento poroso ideal ( $n \approx 1/2$ ), a resposta de impedância do eletrodo poroso pode ser analisada com base nos casos limites da Equação (35). É oportuno mencionar que esta estratégia permite que o modelo de De Levie possa ser utilizado empregando-se alguns softwares comerciais, como é o caso dos softwares FRA e NOVA fornecido pela AUTOLAB (TELES *et al.*, 2018).

Em baixas frequências ( $\omega \rightarrow 0$ ) da expansão em série de Taylor tem-se que  $\coth(x^{1/2})/(x^{1/2}) \cong 1/3 + 1/x$ . Portanto, é possível demonstrar que, para este caso limite, a impedância do eletrodo poroso é dada pela Equação (36) (TELES *et al.*, 2018; LASIA, 2014; CANDY, 1981):

$$Z_{\text{PDL}} = R_s + R^* - j \left( \frac{1}{\omega C_p} \right) \quad (36)$$

onde  $R^* = R_p/3$  e  $C_p = 2\pi n_p r l C_{\text{dce}}$  é a capacitância total dos poros (TELES *et al.*, 2018; CANDY, 1981).

O valor de  $R^*$  é obtido pela extrapolação da linha capacitiva vertical para o eixo real ( $Z'$ ) do plano complexo. Portanto, no domínio das baixas frequências ( $\omega \rightarrow 0$ ) a impedância do eletrodo poroso é descrita por um resistor ( $R^*$ ) conectado em série com um capacitor ( $C_p$ ), permitindo a determinação destes parâmetros.

Na prática, o valor de  $R_s$  obtido da impedância real em altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ) deve ser subtraído para obter o valor verdadeiro de  $R^*$ . Além disso, em casos reais onde o fenômeno de dispersão da frequência é verificado e, portanto, uma linha capacitiva inclinada é obtida ( $n \approx 1$ ), o capacitor  $C_p$  deve ser substituído por um EFC<sub>p</sub> (Equação (32)) para permitir a simulação usando o método CNLS.

No domínio das altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ), tem-se que  $\coth(x^{1/2}) \cong 1$ . Portanto, a impedância do eletrodo poroso é dada pela Equação (37):

$$Z_{\text{PDL}} = R_s + \frac{R_p}{B(j\omega)^{1/2}} = R_s + \frac{1}{Y_{0(\text{AF})}(j\omega)^{1/2}} \quad (37)$$

onde  $Y_{0(\text{AF})} = \sqrt{2\pi n_p} r^{3/2} C_{\text{dce}}^{1/2} / \rho^{1/2}$ ,  $B = R_p \times Y_{0(\text{AF})}$ , e  $R_s$  é a resistência ôhmica não compensada do eletrólito fora dos poros (TELES *et al.*, 2018).

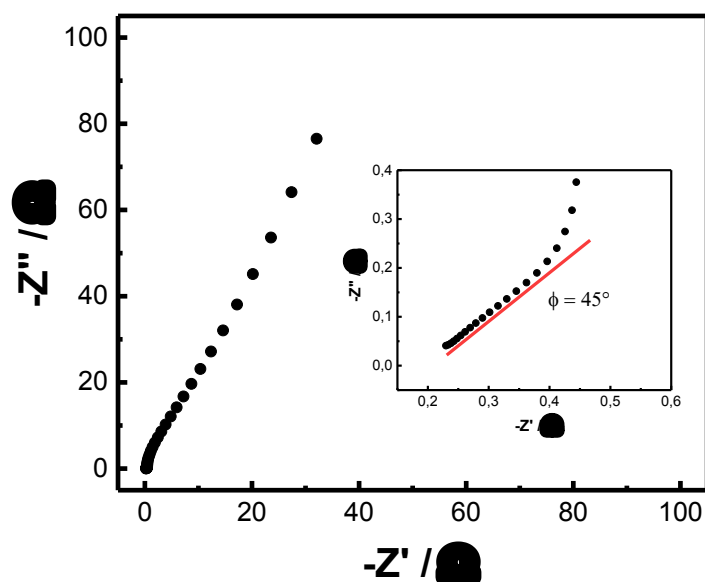
Dessa forma, usando o valor de  $R_p$  obtido em baixas frequências ( $R_p = 3R^*$ ) e o  $Y_{0(\text{AF})}$  obtido em altas frequências, o valor de  $B$  pode ser determinado. No entanto, para casos não ideais, os achados experimentais obtidos em altas frequências devem ser simulados usando um resistor ( $R_s$ ) conectado em série com um EFC<sub>AF</sub> ( $n \approx 1/2$ ). Em princípio, os valores de  $Y_{0(\text{AF})}$  do EFC<sub>AF</sub> contêm informação sobre os poros ( $n_p$  e  $r$ ). Contudo, os parâmetros  $r$  e  $n_p$  não podem ser determinados separadamente utilizando o método CNLS a partir do  $Y_{0(\text{AF})}$ , uma vez que apenas o produto  $n_p r^{3/2}$  pode ser obtido na prática (TELES *et al.*, 2018; LASIA, 2014).



Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica, para obtenção dos valores dos diferentes parâmetros de De Levi foram efetuados na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude pico-a-pico da onda senoidal de 10 mV, no potencial d.c 0 V, em eletrólito aquoso NaOH 2,0 M, em célula eletroquímica na configuração 03 eletrodos.

A Figura 5.14 apresenta o gráfico do plano complexo representativo dos diferentes materiais eletródicos estudados.

**Figura 5.14** – Gráfico no plano complexo obtido para o material compósito  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$  com  $x = 0,500$ . Condições: Condições:  $E_{dc} = 0$  V; NaOH 2,0 M;  $T = 24$  °C.



Os valores dos diferentes parâmetros de De Levi obtidos da análise de impedância dos materiais compósitos estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.5** – Parâmetros de impedância obtidos para os materiais compósitos  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$ .

$[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$	$R_{\Omega} /$ $m\Omega g$	$Y_{0(BF)} /$ $Fs^{n-1} g^{-1}$	$R_p /$ $m\Omega g$	$Y_{0(HF)} /$ $m\Omega^{-1} s^n g^{-1}$	$10^2 B /$ $s^n$
<b>CA-6M</b>	1,1	42 (n=0,97)	36	4,58 (n=0,56)	1,67
<b>0,025</b>	1,0	48 (n=0,89)	57	2,55 (n=0,58)	1,28
<b>0,050</b>	4,2	50 (n=0,87)	53	3,02 (n=0,51)	1,76
<b>0,125</b>	5,9	59 (n=0,89)	67	2,77 (n=0,49)	1,86
<b>0,250</b>	10,2	74 (n=0,93)	71	1,86 (n=0,53)	1,32
<b>0,375</b>	5,5	36 (n=0,89)	75	2,42 (n=0,45)	1,81
<b>0,500</b>	0,6	19 (n=0,87)	84	3,02 (n=0,49)	2,55
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	0,5	17 (n=0,79)	107	1,98 (n=0,41)	2,12

A análise dos dados de impedância obtidos em baixas frequências revelam que a adição do óxido metálico misto sobre a superfície do carvão ativado contribui para o aumento da capacitância  $Y_{0(BF)}$  expresso em unidade de  $F s^{n-1} g^{-1}$ , sendo que o valor máximo de capacitância foi obtido para o material eletródico  $[NiCo_2O_4]_{(x)}[CA]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,250$  (ex:  $74 F s^{n-1} g^{-1}$ ). Os valores dos expoentes  $n_{(BF)} \approx 1$  (ex:  $0,79 \leq n_{(BF)} \leq 0,97$ ) obtidos em baixas frequências indicam o comportamento pseudocapacitivo dos materiais estudados.

Valores mínimos da resistência do eletrólito no interior dos poros ( $R_p$ ) foi obtido para o material eletródico CA-6M (ex:  $R_p = 36 m\Omega g$ ). Contrariamente, observou-se que o valor máximo de  $R_p$  foi obtido para óxido misto puro  $NiCo_2O_4$  (ex:  $R_p = 107 m\Omega g$ ) sendo que possivelmente, esta elevada resistência do eletrólito no interior dos poros está relacionada com o baixo valor de capacitância (ex:  $17 F s^{n-1} g^{-1}$ ) exibido por este eletrodo. Observa-se ainda que a adição do óxido metálico misto sobre a superfície do carvão ativado contribui para o aumento dos valores de  $R_p$ .

A análise dos dados de impedância obtidos em altas frequências revela que os valores obtidos para o expoente  $n_{(HF)} \approx 0,50$  (ex:  $0,41 \leq n_{(HF)} \leq 0,58$ ) comprovam o comportamento poroso previsto pelo modelo de De Levi. A análise dos dados obtidos para o parâmetro  $Y_{0(HF)}$  nos permite verificar que não houve correlação entre os valores obtidos e a composição dos eletrodos.

De acordo com a literatura (TELES *et al.*, 2018) o parâmetro B está relacionado ao raio ( $r$ ), comprimento do poro ( $l$ ) e a capacitância da interface ( $C_{dce}$ ). A análise do parâmetro B nos permite verificar um valor máximo obtido para o eletrodo contendo óxido misto puro na condição  $x = 0,500$  (ex:  $2,55 \cdot 10^2 s^n$ ), e valor mínimo para condição  $x = 0,025$  (ex:  $1,28 \cdot 10^2 s^n$ ), no entanto observa-se que não houve correlação entre os dados obtidos para o parâmetro B e a composição dos eletrodos.

No geral, os resultados da capacitância  $Y_{0(BF)}$  obtidos com a técnica de impedância eletroquímica estão de acordo com os resultados de capacitância específica obtidos das técnicas de voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática.

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, confeccionou-se um dispositivo supercapacitor constituído de materiais eletródicos compósitos, contendo óxido metálico misto ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) impregnado sobre carvão ativado, suportados em tecido de carbono.

Os estudos de microscopia electrónica de varredura revelaram uma estrutura porosa para o carvão ativado, com distribuição uniforme de poros semelhante a uma colmeia. O mapeamento de composição por espectroscopia de raios X por dispersão de energia comprovou uma distribuição uniforme dos metais Ni e Co impregnados sobre a superfície do carvão ativado. Os estudos de difração de raios X revelaram a obtenção da estrutura do tipo espinélio de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  para o óxido metálico misto.

Os estudos voltamétricos permitiram a investigação do comportamento capacitivo dos materiais estudados, e revelaram valores máximos de capacitância integral específica de  $920 \text{ F g}^{-1}$ , em baixas velocidades de varredura, originados das contribuições da capacitância eletroquímica de dupla camada elétrica comumente verificada em materiais de carbono, e da pseudocapacitância originada de reações redox reversíveis em óxidos metálicos. Os estudos do fator de morfologia permitiram a determinação da contribuição da capacitância do interior de poros sobre a capacitância total.

Os estudos de carga e descarga galvanostática em densidade de corrente de  $5 \text{ A g}^{-1}$ , revelaram valores máximos de capacitância específica ( $166 \text{ F g}^{-1}$ ), energia específica ( $23 \text{ W h kg}^{-1}$ ), potência específica ( $2587 \text{ W kg}^{-1}$ ) e eficiência coulômbica ( $\eta = 95\%$ ) para os materiais eletródicos. Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica comprovaram o comportamento poroso dos materiais eletródicos, permitindo a determinação da resistência do eletrólito no interior dos poros.

Os materiais eletródicos apresentaram elevado desempenho, sendo que os melhores achados experimentais foram obtidos para o material eletródico  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]_{(x)}[\text{CA}]_{(1-x)}$  na condição  $x = 0,250$ , uma vez que esta condição apresentou os melhores resultados de capacitância específica, energia específica e potência específica.



## REFERÊNCIAS

- ALLAGUI, A.; FREEBORN, T. J.; ELWAKIL, A. S.; MAUNDY, B. J. Reevaluation of Performance of Electric Double-layer Capacitors from Constant-current Charge/Discharge and Cyclic Voltammetry. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.
- AUGUSTYN, V.; COME, J.; LOWE, M. A.; KIM, J. W.; TABERNA, P. L.; TOLBERT, S. H.; ABRUNA, H. D.; SIMON, P.; DUNN, B. High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance. **Nature Materials**, v. 12, p. 518–522, 2013.
- AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 1597-1614, 2014.
- BA, H.; WANG, W.; PRONKIN, S.; ROMERO, T.; BAAZIZ, W.; NGUYEN-DINH, L.; CHU, W.; ERSEN, O.; PHAM-HUU, C. Biosourced Foam-Like Activated Carbon Materials as High-Performance Supercapacitors. **Advanced Sustainable System**, v. 2, p. 1700123, 2018.
- BARSUKOV, I.V.; JOHNSON, C.S.; DONINGER, J.E.; BARSUKOV, V.Z. **New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells**. Springer Netherlands, Dordrecht, 2006.
- BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. Wiley, Germany, 2013.
- BOCKRIS, J.O.'M.; REDDY, A.K.N.; GAMBOA-ALDECO, M.E. **Modern Electrochemistry - 2A**. Kluwer Academic Publishers, Boston: 2002.
- BRISSE, A.L.; STEVENS, P.; TOUSSAINT, G.; CROSNIER, O.; BROUSSE, T. Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO based composites: battery type electrode materials for hybrid supercapacitor devices. **Materials**, v. 11, p. 1178, 2018.
- CAKICI, M.; REDDY, K. R.; ALONSO-MARROQUIN, F. Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO<sub>2</sub> structured electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 151-158, 2017.
- CANDY, J. P.; FOUILLOUX, P.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements. **Electrochimica Acta**, v. 26, p. 1029–1034, 1981.
- CHANG, K. H.; HU, C. C. Coalescence inhibition of hydrous RuO<sub>2</sub> crystallites prepared by a hydrothermal method. v. 88, p. 193102, 2006.
- CHANG, L.; LI, C.; HAIBO OUYANG, H.; HUANG, J.; HUANG, Q.; XU, Z. Flexible NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@carbon/carbon nanofiber electrodes fabricated by a combined

electrospray/electrospinning technique for supercapacitors. **Materials Letters**, v. 240, p. 21-24, 2019.

CHATTERJEE, M.; SAHA, S.; DAS, S.; PRADHAN, S. K. Advanced asymmetric supercapacitor with  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoparticles and nanowires electrodes: A comparative morphological hierarchy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 821, p. 1-12, 2020.

CHEN, D.; DING, D.; LI, X.; WALLER, G.H.; XIONG, X.; EL-SAYED, M. A.; LIU, M. Probing the charge storage mechanism of a pseudocapacitive  $\text{MnO}_2$  electrode using in operando Raman spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 6608–6619, 2015.

CHEN, G.Z. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. **International Materials Reviews**, v. 62, p. 173–202, 2017.

CHENG, F.; SHEN, J.; PENG, B.; PAN, Y.; TAO, Z.; CHEN, J. Rapid Room-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Spinel as Oxygen Reduction and Evolution Electrocatalysts. **Nature Chemistry**, v. 3, p. 79–84, 2011.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications**, Springer US, 1999.

CONWAY, B. E.; BIRSS, V.; WOJTOWICZ, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 66, p. 1-14, 1997.

DA SILVA, L. M.; CESAR, R.; MOREIRA, C. M. R.; SANTOS, J. H. M.; DE SOUZA, L. G.; PIRES, B. M.; VICENTINI, R.; NUNES, W.; ZANIN, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. **Energy Storage Materials**, v. 27, p. 555-590, 2020.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. Determination of the morphology factor of oxide layers. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 395-403, 2001.

DAMASKIN, B. B.; PETRII, O. A. Historical development of theories of the electrochemical double layer. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, p. 1317–1334, 2011.

DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. **Electrochimica Acta**, v. 8, p. 751-780, 1963.

DE PAULI, C. P.; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of  $\text{IrO}_2$  /  $\text{SnO}_2$  mixed oxide electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, p. 161-168, 1995.

DING, R.; QI, L.; JIA, M.; WANG, H. Facile and large-scale chemical synthesis of highly porous secondary submicron/micron-sized  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  materials for high-performance aqueous hybrid AC- $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 494-502, 2013.

DUBAL, D. P.; GOMEZ-ROMERO, P.; SANKAPAL, B. R.; HOLZE, R. Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview. **Nano Energy**, v. 11, p. 377-399, 2015.

FARIA, E. R.; RIBEIRO, F. M.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Fabrication and characterisation of a mixed oxide-covered mesh electrode composed of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  and its capability of generating hydroxyl radicals during the oxygen evolution reaction in electrolyte-free water. **Journal Solid State Electrochem**, v. 22, p. 1289–1302, 2017.

FLETCHER, S.; BLACK, V.J.; KIRKPATRICK, I. A universal equivalent circuit for carbonbased supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, p. 1377-1387, 2014.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, p. 937–950, 2001.

FUTABA, D. N.; HATA, K.; YAMADA, T.; HIRAOKA, T.; HAYAMIZU, Y.; KAKUDATE, Y.; TANAIKE, O.; HATORI, H.; YUMURA, M.; IIJIMA, S. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. **Nature Materials**, v. 5, p. 987–994, 2006.

GASSA, L.M.; VILCHE, J.R.; EBERT, M.; JÜTTNER, K.; LORENZ, W.J. Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 677–685, 1990.

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189-1206, 2016.

GRAHAME, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. **Chemical Reviews**, v. 41, p. 441–501, 1947.

GUPTA, V.; GUPTA, S.; MIURA, N. Potentiostatically deposited nanostructured  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  layered double hydroxides as electrode materials for redoxsupercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 175, p. 680-685, 2008.

HU, C. C.; CHANG, K. H.; LIN, M. C.; WU, Y. T. Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrus  $\text{RuO}_2$  for Next Generation Supercapacitors. **Nano Letters**, v. 6, p. 2690-2695, 2006.

HU, C. C.; HSU, C. T.; CHANG, K. H.; HSU, H. Y. Microwave-assisted hydrothermal annealing of binary Ni–Co oxy-hydroxides for asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 180-189, 2013.

HU, L. F.; WU, L. M.; LIAO, M. Y.; HU, X. H.; FANG, X. S. Electrical Transport Properties of Large, Individual  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanoplates. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p.998-1004, 2012.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1966–2005, 2007.

JIANG, L.; SHANMUGANATHAN, S.; NELSON, G.W.; HAN, S.O.; KIM, H.; NA SIM, I.; FOORD, J.S. Hybrid system of nickel–cobalt hydroxide on carbonised natural cellulose materials for supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, p. 387–393, 2018.

KOTZ, R.; CARLEN, M. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2483–2498, 2000.

KOUCHACHVILI, L.; YAÏCI, W.; ENTCHEV, E. Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles. **Journal Power Sources**, v. 374, p. 237–248, 2018.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. Springer. New York, 2014.

LOKHANDE, C. D.; DUBAL, D. P.; JOO, O. S. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Current Applied Physics**, v. 11, p. 255–270, 2011.

LOKHANDE, V.C.; LOKHANDE, A.C.; LOKHANDE, C.D.; KIM, J. H.; JI, T. Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 381–403, 2016.

LOPES, A. S. C. **Modificação da superfície de carvão ativado comercial (CAG) para aplicação na adsorção de benzeno e tolueno**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2012.

LV, A.; LU, S.; XU, W.; WANG, Z.; SHEN, Y.; LIU, G. One-pot synthesis of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{NF}$  hybrid electrode materials realizing ultrahigh capacitance and rapid charge/discharge at large current density. **Applied Surface Science**, v. 511, p. 1–12, 2020.

MENG, Q.; CAI, K.; CHEN, Y.; CHEN, L. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. **Nano Energy**, v. 36, p. 268–285, 2017.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, p. 15–25, 2004.

MORAN, M.; SHAPIRO, H. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics, eighth ed.** Wiley, New York, 2014.

RAZA, W.; ALI, F.; RAZA, N.; LUO, Y.; KIM, K.; YANGA, J.; KUMAR, S.; ANDLEEB MEHMOOD, A.; KWOND, E.E. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, v. 52, p. 441–473, 2018.

RIBEIRO, F. M.; E. R.; VERLY, R. M.; FRANCO, D. M.; DA SILVA, L. M. Fabrication and characterisation of mixed oxide-covered mesh electrodes of nominal composition  $\text{Ni}_{(x)}\text{Co}_{(1-x)}$  –



$x)O_y$  supported on stainless-steel prepared by thermal decomposition using the slow cooling rate method. **Electrochimica Acta**, v. 194, p. 127-135, 2016.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, p. 1111-1118, 1992.

RUFINO, E. C. G.; FARIA, L. A.; DA SILVA, L. M. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de anodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 34, p. 200-205, 2011.

SIMON, P.; BROUSSE, T.; FAVIER, F. **Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials**, Wiley-ISTE, London, 2017.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, p. 845–854, 2008.

SPINOLO, G.; ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Surface characterization of  $Co_3O_4$  electrodes prepared by the sol-gel method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 423, p. 49-57, 1997.

TELES, J. J. S.; FARIA, E. R.; SANTOS, J. H. M.; DE SOUSA, L. G.; FRANCO, D. V.; NUNES, W. G.; ZANIN, H.; DA SILVA, L. M. Supercapacitive properties, anomalous diffusion, and porous behavior of nanostructured mixed metal oxides containing Sn, Ru, and Ir. **Electrochimica Acta**, v. 295, p. 302-315, 2019.

TRASATTI, S. **Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, New York 1980.

TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 225-241, 1991.

TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. A1-A5, 1971.

WANG, C.; ZHOU, E.; HE, W.; DENG, X.; HUANG, J.; DING, M.; WEI, X.; LIU, X.; XU, X.  $NiCo_2O_4$ -Based supercapacitor nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 7, p. 41, 2017.

WANG, X.; HAN, X. D.; LIM, M. F.; SINGH, N. D.; GAN, C. L.; JAN, M.; LEE, P. S. Nickel Cobalt Oxide-Single Wall Carbon Nanotube Composite Material for Superior Cycling Stability and High-Performance Supercapacitor Application. **Journal Physical Chemistry**, v. 116, p. 12448-12454, 2012\_a.

WANG, X.; LIU, W. S.; LU, X.; LEE, P. S. Dodecyl sulfate-induced fast faradic process in nickel cobalt oxide–reduced graphite oxide composite material and its application for asymmetric supercapacitor device. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 23114-23119, 2012\_b.

WEINGARTH, D.; FOELSKE-SCHMITZ, A.; KLOTZ, R. Cycle versus voltage hold – which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors? **Journal of Power Sources**, v. 225, p. 84–88, 2013.

WINTER, M.; BRODD, R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. **Chemical Reviews**, Vol 104, 2004, pp 4245–4270.

XU, K.; YANG, J.; HU, J. Synthesis of hollow  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanospheres with large specific surface area for asymmetric supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 511, p. 456-462, 2018.

YANG, G.; PARK, S. J. Facile hydrothermal synthesis of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ - decorated filter carbon as electrodes for high performance asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 285, p. 405-414, 2018.

YASSINE, M.; FABRIS, D. Performance of commercially available supercapacitors. **Energies**, v. 10, p. 1340, 2017.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery - Fundamentals and Applications**, CRC Pres, New York, 2013.

ZDOLSEK, N.; ROCHA, R. P.; KRSTIC, J.; TRTIC-PETROVIC, T.; SLJUKIC, B.; FIGUEIREDO, J. L.; VUJKOVIC, M. J. Electrochemical investigation of ionic liquid-derived porous carbon materials for supercapacitors: pseudocapacitance versus electrical double layer. **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 541-551, 2019.

ZHANG, H.; CAO, Y.; CHEE, M. O. L.; DONG, P.; YE, M.; SHEN, J. Recent advances in microsupercapacitors. **Nanoscale**, v. 11, p. 5807–5821, 2019.

ZHI, M.; XIANG, C.; LI, J.; LI, M.; WU, N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. **Nanoscale** v. 5, p. 72–88, 2013.

ZHOU, H.; LI, D.; HIBINO, M.; HONMA, I. A Self-Ordered, Crystalline–Glass, Mesoporous Nanocomposite for Use as a Lithium-Based Storage Device with Both High Power and High Energy Densities. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 797-802, 2005.